UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1938-39 N° 233

CONTRIBUTION
A
L'ÉTUDE DE L'OXYDO-RÉDUCTION
DU
COMPLEXE TARTRIQUE K Na Cu

APPLICATIONS.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 12 Juillet 1939
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention PHARMACIE)

par

BENOIT WURTZ, Pharmacien
Lauréat de la Faculté

Examinateurs de la Thèse :

MM. LAPP, Professeur, Président
CORDIER, Professeur
DUQUENOIS, Maître de Conférence } Juges

IMPRIMERIE GUTENBERG
I. BLOCH & FILS
10, Place Gutenberg - STRASBOURG
1939

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543517_0094

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1938-39

N° 233

CONTRIBUTION
A
L'ÉTUDE DE L'OXYDO-RÉDUCTION
DU
COMPLEXE TARTRIQUE K Na Cu

APPLICATIONS.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 12 Juillet 1939
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention PHARMACIE)

par

BENOIT WURTZ, Pharmacien
Lauréat de la Faculté

Examinateurs de la Thèse :

MM. LAPP, Professeur, Président
CORDIER, Professeur
DUQUENOIS, Maitre de Conférence } Juges

IMPRIMERIE GUTENBERG
I. BLOCH & FILS
10, Place Gutenberg - STRASBOURG
1939

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✿, C. ❁
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✿
PIPERAUD, *Secrétaire*, I. ✿, ⚛, ⚜

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ❁	Bactériologie
	LAVIALLE, ✻, I. ✿, ❁	Botanique
	VOLMAR, I. ✿	Chimie organique
	GUILLAUME, ✻, ⚜, I. ✿, ❁	Pharmacie galénique
	LAPP, I. ✿	Chimie analytique
	CORDIER, ✿	Pharmacie chimique
	R. SARTORY, ✿, ❁	Matière médicale

MAITRE DE CONFERENCE

M. DUQUENOIS ..... Toxicologie

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène
	LAVIALLE	Hydrologie
	VOLMAR	Chimie minérale
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	EISENMANN	Législation et Déontologie
	CORDIER	Chimie biologique
	R. SARTORY	Cryptogamie

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, I. ✿, ⚜	Chimie pharmaceutique
	Mme LALLEMAND, ✿	Chimie et Physique
	MEYER, ✿	Bactériologie et Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle

A mon Maître et Président de Thèse,

Monsieur Ch. LAPP,

Professeur de Chimie Analytique

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A mes Juges:

Monsieur P. CORDIER,

Professeur de Chimie Biologique

Monsieur P. DUQUENOIS,

Maître de Conférences

Hommage de profonde gratitude.

A MA MERE

En témoignage de ma vive reconnaissance et de mon affection filiale.

A MA FIANCEE

A MON FRERE

A MA FAMILLE

A MES AMIS

INTRODUCTION

Le dosage des sucres est un problème qui se pose fréquemment au laboratoire. Pour la pratique courante, la méthode de FEHLING ou l'emploi du polarimètre donne des résultats suffisamment précis. Mais la seule méthode exacte est celle de G. BERTRAND: elle est plus délicate, plus longue et nécessite l'emploi de tables dont l'établissement a été basé sur l'expérience. Elles sont indispensables à la méthode, car il n'existe pas de proportionnalité entre la quantité de sous-oxyde de cuivre précipité et celle de sucre réducteur employé dans la réduction. C'est ce dernier fait qui a retenu notre attention, et nous nous sommes attachés à en trouver l'explication. Grâce aux conseils éclairés de Monsieur le Professeur LAPP, qui a bien voulu nous fournir le sujet du présent travail et à la bienveillance dont il n'a cessé de nous entourer, nous avons pu diriger nos efforts vers un but précis. Nous tenons à exprimer ici nos remerciements les plus sincères à notre cher Maître pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée en toutes circonstances.

La réaction entre la liqueur de FEHLING et un sucre réducteur appartient au groupe des réactions d'oxydo-réduction: c'est donc sous cette forme générale que nous l'avons étudiée. De même que la saturation d'un acide par une base se traduit par une variation dans la charge électrique du système en réaction, de même une oxydo-réduction provoque un changement dans la valeur du potentiel des constituants du système. La variation de la charge en fonction de la quantité de réactif trouve une interprétation sur les courbes représentatives du phénomène: par analogie donc avec les courbes de saturation, nous tracerons des courbes d'oxydo-réduction pour mieux suivre et étudier le phénomène dans son ensemble. Or l'établissement des courbes d'oxydo-réduction suivant les méthodes indiquées par les auteurs pose des problèmes que nous ne pouvions songer à résoudre dans le temps dont nous disposions. Il était indispensable de pouvoir étudier commodément et rapidement le phénomène: nous avons pu y parvenir en utilisant le dispositif qu'a construit notre prédécesseur M. FISCHER,

pour l'inscription automatique des courbes de saturation. Qu'il trouve ici nos remerciements pour l'aide précieuse que nous a apportée son travail technique dans la réalisation d'un montage dont le maniement est très facile et très sûr.

Il nous a été possible ainsi de procéder à une étude systématique des phénomènes d'oxydo-réduction: la réaction d'oxydation des sucres par la liqueur de FEHLING, a spécialement retenu notre attention et nous avons essayé d'expliquer son caractère particulier par l'interprétation de la courbe d'oxydo-réduction.

Dans ce système, l'oxydant ou plus exactement l'accepteur d'électrons est un milieu complexe: un tartrate triple de K.Na.Cu $^{++}$. Nous avons terminé la présente étude par l'établissement des courbes d'oxydo-réduction d'un système où l'oxydant et le réducteur appartiennent à des milieux complexes: nous avons exprimé les propriétés d'une manière simple; par application de ces idées nous avons été amenés à étudier le pouvoir réducteur de certains constituants normaux de l'urine. Notre travail se divise donc en trois grandes parties: la première est consacrée à l'étude générale des phénomènes d'oxydo-réduction et à la technique que nous avons suivie pour établir les courbes.

Dans la deuxième partie nous étudions l'action des sucres réducteurs sur la liqueur de FEHLING et nous exposons les résultats auxquels nous a conduit cette étude. La dernière partie enfin nous montre les possibilités analytiques de la méthode appliquée à des milieux biologiques complexes tels que l'urine. Des considérations théoriques terminent ce travail.

Avant d'aborder le sujet que nous venons d'exposer, qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance à Monsieur P. CORDIER, Professeur de Chimie Biologique et à Monsieur P. DUQUENOIS, Maître de Conférence, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être de notre jury de thèse.

Enfin, nous exprimons nos remerciements à Monsieur B. RITZENTHALER, qui nous a aidé dans le dessin des figures.

Ire PARTIE

Courbes d'oxydo-réduction ; Généralités sur le phénomène.

Chapitre premier

PRINCIPES DE L'OXYDO-REDUCTION

L'oxydation, de même que son inverse la réduction, peut se présenter sous plusieurs formes qui, à première vue ne semblent pas appartenir à un même phénomène.

C'est ainsi que l'on parlera d'oxydation, dans une réaction de **fixation d'oxygène,** telle qu'une combustion par exemple. Mais la **perte d'hydrogène** pour un corps sera encore une oxydation: un alcool en perdant deux atomes d'hydrogène s'oxyde pour donner un aldéhyde. Enfin des réactions où n'interviennent même plus l'hydrogène ou l'oxygène seront encore qualifiées de réactions d'oxydation ou de réduction par la simple mise en jeu des charges électriques: **un accroissement de valence** constitue pour un élément une oxydation. C'est cette dernière forme du phénomène, envisagé au point de vue électrique, qui retiendra particulièrement notre attention dans cette étude.

Le phénomène d'oxydation s'accompagne toujours de son inverse, la réduction. Reprenons le cas d'un élément présentant plusieurs degrés d'oxydation, c'est-à-dire plusieurs valences possibles, tel que le cuivre par exemple. De ce métal on connaît les sels cuivriques et les sels cuivreux, correspondant respectivement à la forme Cu·· bivalent et Cu· monovalent. Le cuivre en passant de l'état cuivreux à l'état cuivrique, subit une oxydation ce qui se traduit pour lui par un accroissement de sa charge électrique positive. Le cuivre cuivreux porte une charge positive, le cuivrique en porte deux. Si, au contraire, on apporte

à du cuivre cuivrique une charge négative, c'est-à-dire un électron, cela revient à lui enlever une charge positive et il se réduit en cuivre cuivreux: on peut écrire les réactions sous la forme suivante:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 1\ (e) \longrightarrow Cu^{\cdot} \quad : \text{réduction}$$

$$Cu^{\cdot} - 1\ (e) \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} \quad : \text{oxydation}$$

la deuxième réaction étant l'inverse de la première, ce qui montre qu'on peut envisager le phénomène sous les deux aspects toujours corrélatifs de l'oxydo-réduction.

Chaque élément porte une charge électrique dépendant de la structure de l'atome et notamment du nombre d'électrons. En passant d'un état d'oxydation à un autre, l'élément considéré voit sa charge varier.

Si nous avons en présence un mélange de formes oxydées et réduites d'un élément, le potentiel d'oxydo-réduction aura une valeur fonction de la concentration relative de l'un et l'autre des constituants. On voit donc que la connaissance de la valeur du potentiel d'oxydo-réduction permet une application immédiate: le dosage d'un élément dans ses deux formes oxydée et réduite. Il nous paraît nécessaire de résumer ici, les principes fondamentaux de l'oxydo-réduction. Les solutions aqueuses peuvent contenir de l'hydrogène à l'état de molécules entières H^2 et d'ions $H^{\cdot}$. Par rapport à l'eau très pure, un excès d'ions $H^{\cdot}$ donne à la solution un caractère acide et un défaut d'ions $H^{\cdot}$ un caractère alcalin. En ce qui concerne les molécules H^2, on peut rapporter beaucoup de réactions d'oxydo-réactions à des échanges de valences exprimés par la relation suivante:

$$2\ H^{\cdot} + 2\ (e) \longrightarrow H^2\ ♂$$

L'hydrogène moléculaire H^2 peut donc servir de mesure, à l'état de substances en équilibre d'oxydo-réduction, les unes avec les autres. Le caractère d'une solution réductrice est de présenter une pression d'hydrogène importante: cette pression est quelquefois fictive, mais quelquefois aussi expérimentalement perceptible. Le caractère d'une solution oxydante est de présenter une pression d'hydrogène extrêmement faible.

L'état ionique de l'hydrogène, se mesure en grammes par litre, et on exprime en unité pH c'est-à-dire, en logarithme

changé de signe, de la dite concentration. L'état moléculaire de l'hydrogène se mesure en atmosphères en unité rH^2 c'est-à-dire en logarithme changé de signe de la dite pression.

Exemple: solution acide ..... pH : 2
solution alcaline ..... pH : 9
liqueur réductrice .... rH^2 : 5
liqueur oxydante ..... rH^2 : 60

Ces deux grandeurs peuvent intéresser ensemble la même solution; une solution de glucide de rh^2 : 5 peut être à pH : 2 ou à pH : 9.

Pour mesurer la concentration de l'hydrogène ionique et la pression de l'hydrogène moléculaire, on utilise de préférence des électrodes en platine. Le platine platiné est en équilibre avec l'hydrogène ionique, le platine poli (n'ayant jamais subi la moindre trace d'électrolyse) est en équilibre avec l'hydrogène moléculaire.

La mesure de l'ionisation d'une solution se fait au moyen de la tension d'une électrode de platine platiné saturé d'hydro-

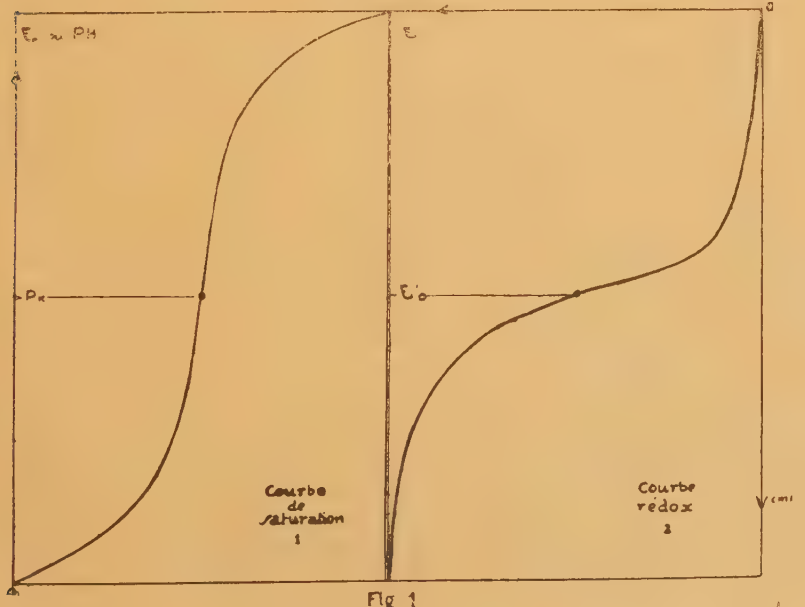


Fig 1

gène gazeux moléculaire sous la pression atmosphérique. On porte en abcisses les cc. de réactif (HCl, N; NaOH, N) et en ordonnées la force électromotrice ou le pH, qui lui est proportionnel: on trace ce qu'on appelle la courbe de saturation (figure I, courbe I). Elle se présente sous forme d'une courbe en S, tenue verticalement.

La grandeur de la force électro-motrice d'après la concentration des ions H· de cette solution est donnée par l'expression classique:

$$E = 0{,}4343 \frac{R.\ T}{F}.\ \log.\ \frac{[H\cdot]_1}{[H\cdot]_\times}$$

Le point d'inflexion I de la courbe en S, correspond à une valeur particulière du pH que l'on appelle le Pk, grandeur caractéristique de la substance à laquelle correspond cette courbe de saturation, car, le Pk est le logarithme changé de signe de la **constante K** de dissociation de la dite substance.

La mesure du potentiel rédox d'une solution se fait en prenant la tension d'une électrode de platine poli. On porte en abcisses les centimètres cubes de réactif et en ordonnée cette tension E h. On obtient la courbe d'oxydo-réduction, (fig. I, courbe 2). Elle se présente sous forme d'une courbe en S tenue obliquement. La grandeur de la force électro-motrice est donnée par l'expression classique

$$E\,h = E\cdot o + \frac{R.\ T}{N.\ F}.\ \log.\ \frac{[H\cdot]_1}{[H\cdot]_\times}$$

le rapport $\frac{OX}{red}$ représentant le rapport des concentrations moléculaires des formes oxydée et réduite de la substance en question. La grandeur E'o dépend du pH.

Le phénomène d'oxydo-réduction peut-être réversible ou irréversible. Il possède en outre un sens physico-chimique bien défini si pour une variation de 1 unité pH, E'o varie de 0,030 ou 0,060 volts (selon que 2 ou 1 électrons sont en jeu). S'il n'en est pas ainsi, E' représente une tension d'oxydo-réduction apparente.

Dans le premier cas, E' est donné par la relation:

$$E'o = Eo - \frac{R.\ T}{N.\ F} \log.\ pH$$

qui met en évidence l'influence du pH sur E'.

Quant à la constante Eo elle constitue ce qu'on appelle **le potentiel normal** caractéristique d'un élément ou d'un système défini.

Exemple:	Eléments		Eo	Nombre d'électrons
dans la chimie minérale: (1)	Mn^{++++}	Mn^{++}	+1,577	2
	Fe^{+++}	Fe^{++}	+0,743	1
	Sn^{++}	Sn^{++}	+0,2	2
	Cu^{++}	Cu^{+}	+0,18	1

dans la chimie organique (2)	bleu de méthylène	+0,011
	violet de crésyl	+0,167
	rouge neutre	—0,330

La courbe en S d'oxydo-réduction présente un point d'inflexion I auquel correspond une tension E'o qui permet par la connaissance préalable du pH de la solution de calculer le potentiel normal caractéristique Eo de la substance.

On peut aussi représenter Eh par l'expression suivante:

$$Eoh = 0{,}03\ rH^2 + 0{,}06\ pH$$

pour les réactions où n'intervient qu'un électron. La détermination expérimentale du rH^2 d'une solution se fera donc schématiquement de la manière suivante: une électrode de platine platiné permet de mesurer le pH: exemple: 4. La force électromotrice, qui y correspond est obtenue en multipliant pH par 0,06:

$$EpH = 4 \times 0{,}06 = 0{,}240 \text{ volts.}$$

Une électrode de platine poli donne la tension rédox apparente de la même solution; exemple 0,6 volt.

La tension rédox vraie est donc: $0{,}600 - 0{,}240 = 0{,}360$ volt. Le rH^2 est donné par la relation: $\frac{0{,}360}{0{,}030} = 12$. La pression d'hydrogène de cette solution, est donc de 10^{-12} atmosphères.

Les grandeurs caractéristiques d'un système rédox sont donc: 1° le potentiel normal Eo. 2° le rH^2.

La mesure électrométrique d'une réaction d'oxydo-réduction exige donc la connaissance des grandeurs suivantes:

1° Les concentrations moléculaires relatives des substances en réaction;

2° le nombre des électrons mis en jeu;

3° la réversibilité ou l'irréversibilité du phénomène rédox;

4° le pH de la solution;

5° la température;

6° la tension rédox apparente;

7° la variation de la tension rédox en fonction du pH.

D'autres facteurs peuvent intervenir, mais qui ne jouent en général qu'un rôle subordonné. Ce sont: la concentration, l'activité, la présence de sels neutres, la vitesse d'établissement de l'équilibre rédox, etc...

Nous allons, dans un petit tableau exprimer les analogies entre les courbes de saturation et celles d'oxydo-réduction.

IONISATION	OXYDO-RÉDUCTION
Electrode: Platine platiné	Electrode: platine poli
Tension électrique des ions H·	2 Tensions superposées: ions H· mol. H^2
Point d'inflexion: Pk	Point d'inflexion: E'o
Constante d'ionisation: K	Tension normale rédox: Eo
Concentration en ions H·: pH	Pression moléculaire H^2: rH^2
Acidité actuelle: pH	Pression d'hydrog. act.: rH^2
Acidité totale: titrage alcal.	**Réserve rédox** (notion nouvelle que nous introduisons ici).

La réserve rédox est une grandeur qui trouve son symétrique dans l'acidité totale d'une solution. Il nous semble utile d'introduire cette grandeur qui, à notre connaissance ne paraît

pas avoir fait l'objet de particulières considérations. Pour fixer les idées à ce propos nous ferons une comparaison avec les milieux alimentaires complexes: quelle que soit la nature des acides qui entrent dans un aliment, on l'exprime en SO_4H_2; les phosphates sont exprimés en P_2O_5; les sucres réducteurs en glucose etc...

Il nous paraît utile d'introduire dans les considérations d'oxydo-réduction des expressions analogues et d'exprimer par exemple, la **réserve rédox** d'un milieu complexe, (alimentaire, biologique) en grammes de glucose par litre de solution pour les liqueurs réductrices et en cc. de MnO_4K N/10 pour les solutions oxydantes.

Il nous reste à préciser les données énumérées plus haut, indispensables pour la mesure électro-métrique d'une réaction d'oxydo-réduction.

1° les concentrations moléculaires relatives des substances en réaction interviennent en premier lieu.

L'oxydant est constitué par la liqueur de FEHLING, renfermant des ions cuivriques, tartriques, Na^+, K^+, OH^-. Le calcul qui nous donne les rapports de molarité de ces divers constituants est exposé dans le premier chapitre de la deuxième partie. Il nous suffira d'indiquer ici leurs valeurs.

$$\text{Rapport : } \frac{\text{tartrate double de Na et K}}{\text{Cu}} = 3{,}3.$$

$$\text{Rapport : } \frac{\text{NaOH}}{\text{Cu}} = 3{,}23.$$

Quant aux solutions de réducteurs, leur concentration varie avec les différentes mesures: nous les indiquerons donc pour chacune d'elles.

2° Le nombre d'électrons est une grandeur que nous préciserons dans le chapitre des considérations théoriques.

3° Le phénomène que constitue l'oxydation des sucres réducteurs par la liqueur de FEHLING est irréversible, le sous-oxyde de cuivre précipité sortant du champ de la réaction et les sucres se trouvant dégradés.

4° La variation en fonction du pH ne fait pas ici l'objet de mesures spéciales: en effet nous opérons à pH constant et élevé: celui de la liqueur de FEHLING. L'affusion de solution de sucre dans cette liqueur ne fait pas varier son pH, ainsi que nous nous en sommes assurés par l'expérience. Cette grandeur n'interviendra donc pas dans nos mesures.

5° Les équilibres d'oxydo-réduction sont parfois très lents à s'établir; c'est ainsi qu'à froid, une solution de glucose met dans certaines conditions plusieurs mois à atteindre l'équilibre. Or, l'oxydation par la liqueur de FEHLING exige la température de l'ébullition: à cette température l'équilibre est atteint immédiatement.

Les autres facteurs, tels que la concentration, l'activité, la présence de sels neutres, ont un rôle tout à fait secondaire, qui n'intervient pas dans nos mesures, telles que nous les envisageons ici. Celles-ci ont en effet pour but d'établir rapidement et commodément, la courbe d'oxydo-réduction du système liqueur de FEHLING — sucre réducteur. Nous travaillons donc toujours dans les mêmes conditions expérimentales, et la seule grandeur que nous ayions encore à caractériser, est la tension rédox apparente. Cette détermination se fait au potentiomètre, avec l'électrode de référence habituelle, au calomel. La mesure de la tension rédox se fait avec une électrode de platine poli qui n'a jamais été soumise à la moindre électrolyse. Même au cours de la précipitation de Cu_2O, l'électrode reste toujours très propre: elle ne se recouvre jamais, ni de Cu ni de Cu_2O. L'électrode au calomel est constituée de la façon suivante: le métal est le mercure, en équilibre avec les ions $Hg^{\cdot}$ débités par le chlorure mercureux ou calomel. Le tout est surmonté d'une solution de chlorure de potassium saturée (dont les ions $K^{\cdot}$ et $Cl^{\cdot}$ ont même nombre de transport). Le potentiel de cette électrode a été déterminé par rapport à l'électrode à hydrogène: elle constitue une demi-pile. On la relie donc à une autre demi-pile ou électrode inerte: dans notre cas, le platine poli, plongeant dans le système oxydo-réducteur, dont on veut mesurer le potentiel. Les mesures se font au potentiomètre; l'appareil dont nous nous servons, construit par la Maison CHAUVIN-ARNOUX, est du type courant; il permet d'apprécier le dixième de millivolt. Il est alimenté par un accumulateur de deux volts. Avant chaque mesure il est nécessaire de vérifier

le réglage de l'appareil, qui peut varier avec la température et la tension de la pile que l'on oppose au système à mesurer. La précision de la mesure, qui doit être faite en deux minutes atteint le millivolt.

Pour déterminer le potentiel d'oxydo-réduction en fonction du rapport des formes réduite et oxydée, d'un système, M. WURMSER opère de la façon suivante:

«Un agent réducteur approprié à chaque système est «versé dans l'oxydant, dissous lui-même dans un milieu tampon «de même pH. Une électrode de platine est plongée dans la «solution qui communique également avec une électrode au «calomel. Un courant d'azote, privé d'oxygène, barbote dans «le liquide. On trace la courbe des potentiels (mesurés sur le «potentiomètre ou à l'électromètre) en fonction du nombre de «cc. de réducteur versé. On obtient une courbe en S, dont «le point d'inflexion correspond au mélange à parties égales «des formes oxydée et réduite.»

Nous nous sommes donc attachés à simplifier cette méthode tout en lui conservant suffisamment de précision pour en tirer des applications pratiques, notamment, le dosage de l'un des constituants du système redox, connaissant l'autre. Il a donc fallu mettre au point une technique nous permettant de construire rapidement des courbes, en vue de leur interprétation pour un dosage. Une difficulté se présente immédiatement: il faut opérer à l'abri de l'oxygène de l'air. D'autre part, pour les raisons que nous indiquions plus haut, le pH ne doit pas varier au cours de la mesure. Nous verrons dans le chapitre suivant, comment ces difficultés ont été tournées.

Chapitre 2

DISPOSITIF D'INSCRIPTION AUTOMATIQUE DES COURBES

Dans un premier montage, nous avons essayé de constituer une pile aussi simple que possible, en plongeant dans le système oxydant une électrode de métal homoionique et une électrode inerte en platine. L'oxydant renfermant des ions cuivriques,

l'autre électrode était donc constituée par un fil de cuivre. Les deux électrodes étaient reliées aux bornes d'un potentiomètre qui indiquait au début de la mesure, la tension à la surface métal-liquide. Cette tension variait avec l'introduction du réducteur, et les variations lues sur le potentiomètre nous ont servi à établir la courbe de réduction, en fonction du nombre de centimètres cubes de réducteur. Les courbes que nous avons obtenues avaient la forme caractéristique en S, indiquée dans l'ouvrage de M. WURMSER. Ces courbes présentent aussi une grande analogie avec les courbes de saturation d'un acide par une base, avec un palier au moment de la saturation. Cette analogie, avec celles formulées dans le chapitre précédent, nous ont conduit à essayer l'application du dispositif de tracé automatique des courbes de saturation construit par M. FISCHER (3) à l'établissement des courbes d'oxydo-réduction. En effet, les courbes que nous obtenions avec ce montage présentaient souvent des formes irrégulières. Leur établissement demandait un grand nombre de mesures, pour définir autant de points que possible. Enfin, l'électrode se recouvrait rapidement d'un dépôt de sous-oxyde de cuivre, ce qui introduisait une cause d'erreur dans la mesure. C'est pourquoi nous avons eu recours à l'électrode à KCl. Nous avons remplacé simplement dans le montage de M. FISCHER la cellule où se faisait la saturation, par un ballon contenant la solution oxydante et l'électrode tournante à antimoine, par l'électrode normale à calomel. Par l'emploi de ce dispositif, deux difficultés se trouvent simultanément levées: l'inscription étant automatique, donc immédiate, l'oxygène de l'air n'a pas le temps d'intervenir dans la réaction. En effet, la réaction a lieu à l'ébullition, elle est donc pratiquement instantanée. Cette condition présente encore un autre avantage: la vapeur d'eau remplissant le ballon, empêche l'action perturbatrice de l'oxygène de l'air. Ainsi l'emploi de l'azote devient inutile et la mesure, continue, donne en une seule opération, tous les points de la courbe.

Dispositif de tracé automatique

Tracé des axes.

Ce dispositif est conçu de la façon suivante: la force électromotrice produite par le système redox, est transmise par un

relais électronique que nous décrivons plus loin, à un galvanomètre à cadre mobile dont le miroir est éclairé par une source lumineuse éloignée. Le rayon lumineux, réfléchi par le miroir du galvanomètre, tombe sur un second miroir plan, entraîné par un mouvement d'horlogerie approprié et tournant d'une façon très régulière autour d'un axe horizontal. Le rayon ainsi réfléchi une deuxième fois, arrive sur une feuille de papier tendue sur une vitre, montée sur un cadre fixe. Les déplacements du spot lumineux sur la feuille de papier, se suivent facilement avec un crayon.

Si nous mettons en marche, le mouvement d'horlogerie, le miroir tournant entraîne l'image lumineuse; et le spot décrit une verticale sur le papier, à condition que le galvanomètre ne reçoive aucun courant. Nous pouvons régler la vitesse de rotation du miroir tournant, de telle sorte que le spot lumineux décrive sur la verticale, une distance déterminée, par exemple, 2,5 cm. en 60 secondes. Nous choisissons ce temps égal à celui que nécessite l'écoulement de 10 cm^3 d'eau distillée à travers un tube capillaire à écoulement constant (d'après le dispositif indiqué plus loin). Nous avons donc ainsi proportionnalité directe entre les distances lues sur la verticale et le nombre de cc. de réactif écoulé. La verticale ou axe des ordonnées représente donc la quantité mesurée en cm^3, de réactif écoulé dans la réaction d'oxydo-réduction. Si maintenant nous arrêtons le mouvement d'horlogerie pour ne considérer que la variation horizontale du spot, nous voyons que celle-ci est produite par une variation dans la force électro-motrice du système oxydo-réducteur, cette variation faisant dévier le miroir du galvanomètre à droite ou à gauche, suivant qu'il s'agit d'une augmentation ou d'une diminution de potentiel. L'horizontale ou axe des abcisses représente donc en centimètres, la variation, exprimée en millivolts de la force électromotrice du système. La courbe s'inscrit automatiquement entre les axes, lorsque les deux mouvements sont combinés.

Electrodes: Nous utilisons l'électrode normale au calomel comme électrode de référence. Cette électrode a été décrite dans le chapitre précédent. Rappelons qu'elle constitue une demi-pile que nous représentons par le schéma: Hg / HgCl / Cl. Le chlorure de potassium est mis en contact avec le système oxydo-réducteur, par l'intermédiaire d'un pont rempli de la

solution de KCl saturée: ce pont est constitué par un tube en U renversé partant d'un ajutage latéral de la fiole conique, et terminé à l'autre extrémité, par un bouchon de porcelaine dégourdie, soudé au verre. A travers ce bouchon, l'échange des ions avec le système oxydo-réducteur peut se faire librement. Enfin, dans le liquide, plonge l'électrode inerte en platine, fermant ainsi la chaîne que nous représentons par le schéma:

Hg / Hg Cl / Cl système rédox / Pt.

Pour empêcher l'échauffement de la cellule au calomel, au cours de la mesure (puisque nous opérons à l'ébullition) nous avons donné une assez grande longueur, soit 40 cm., à la branche transversale du tube en U.

Ecoulement du réactif:

Nous avons vu que nous avons réglé la vitesse de rotation du miroir tournant, sur l'écoulement du réactif. Cet écoulement doit donc être constant, pour que les distances lues sur le graphique, restent proportionnelles aux quantités de réactif écoulées. Nous avons réalisé ceci de la façon suivante: le réactif s'écoule à travers un tube capillaire, sous la pression d'une colonne de liquide haute de 70 cm. environ et s'ouvrant dans un réservoir de 4 cm. de diamètre. Une dénivellation de 1 cm. dans ce réservoir correspond à un écoulement $v = 3{,}14 \times 2^2 \times 1 = 12{,}56$ cm^3. Or, la diminution de pression correspondant à 1/70 de cm. de liquide au cours de l'écoulement est pratiquement négligeable; et en général la réaction ne nécessite pas plus que 10 à 12 cm. de liquide. La seule cause d'erreur qui peut encore intervenir, est la viscosité du liquide. Nous en reparlerons au moment de l'étude des divers systèmes.

Le relais par pentode:

Nous avons mentionné plus haut l'existence d'un relais électronique, sur le trajet parcouru par le courant. Pour que la tension de la cellule soit bien définie, il est en effet nécessaire qu'elle ne débite pas: pour cette raison, le relais est indispensable. Il a pour but d'introduire dans le circuit de la pile, une résistance de plusieurs méghoms tout en permettant l'application d'une tension suffisante au galvanomètre. Si nous branchions la pile constituée par le système oxydo-réducteur et les deux électrodes sur le galvanomètre, elle débiterait un courant assez intense, mais qui serait de courte durée, allant

donc rapidement en s'affaiblissant pour devenir nul, lorsque la pile est polarisée. Pour empêcher ceci, on peut se proposer de faire débiter la pile sur une très grande résistance: mais alors le courant a une intensité trop faible, pour faire tourner le cadre du galvanomètre. Le rôle du relais apparaît donc ici. Il est constitué par une pentode dont nous intercalons le circuit grille sur la pile. Le courant est amplifié dans le circuit plaque d'une valeur donnée par le coefficient d'amplification de la lampe. Le chauffage du filament se fait par deux accumulateurs de 4 volts. La plaque reçoit une tension continue de 80 volts et la grille-écran une tension de 40 volts.

Les mesures au potentiomètre:

Si le montage inscrit automatiquement, les variations des potentiels d'oxydo-réduction, il n'est pas susceptible d'indiquer les valeurs absolues du potentiel. Or, il peut être nécessaire de les connaître, par exemple pour mesurer la chute totale de tension dans la transformation intégrale des ions cuivriques en ions cuivreux. A cet effet, un disjoncteur multipolaire permet de brancher automatiquement les fils venant des électrodes aux bornes d'un potentiomètre. La mesure se fait comme d'ordinaire. Nous pouvons donc arrêter l'affusion du réactif en un point quelconque de la courbe. Le spot se fixe. On bascule le disjoncteur et on mesure au potentiomètre la valeur du potentiel du système: la connaissance de ces chiffres nous a permis, comme on le verra, de tirer d'intéressantes conséquences. L'ensemble du montage est représenté dans le schéma figure 2.

Chapitre 3

OBTENTION ET ANALYSE GENERALE DES COURBES

Nous avons à plusieurs reprises déjà parlé de l'analogie existant entre les mesures de pH et celles d'oxydo-réduction. Cette analogie est surtout frappante dans la forme des courbes. Considérons, en effet, une courbe de saturation d'un acide par une base: en abcisses nous portons le nombre de cc. de base, en ordonnées les variations du potentiel du système acide-base, mesurées au potentiomètre. Le phénomène se traduit par une courbe en S: l'addition des premières gouttes de réactif

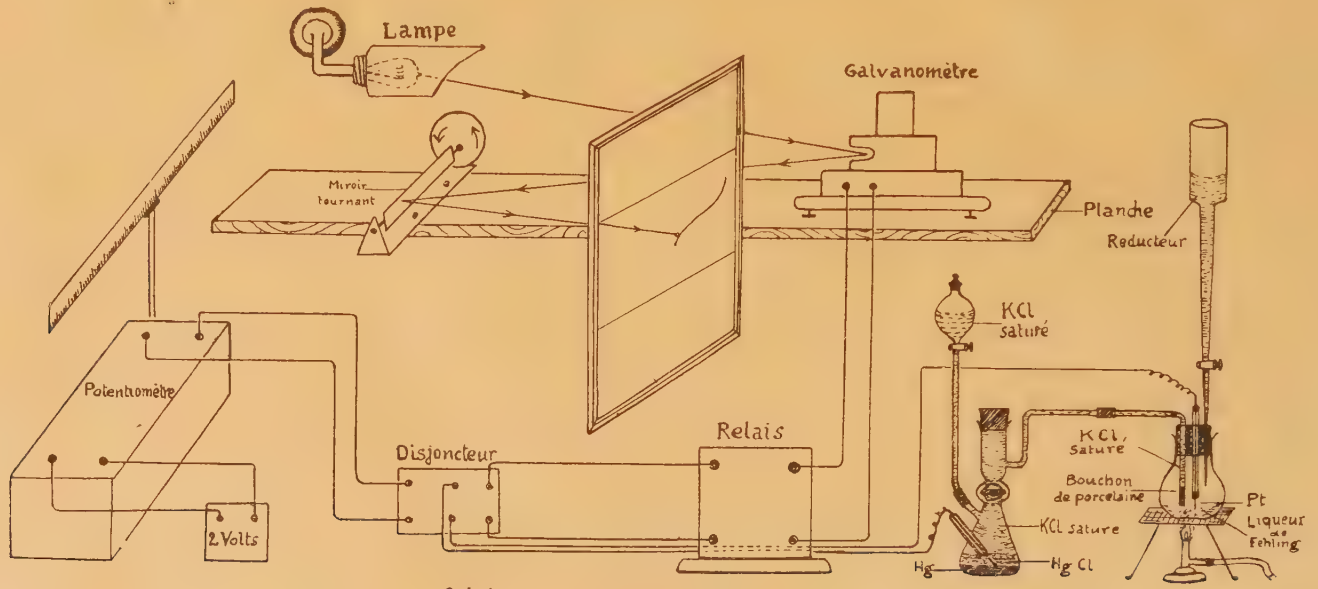


Schéma du montage

Fig. 2

provoque une faible variation du potentiel qui évolue progressivement vers les valeurs croissantes. Puis, une très faible quantité de réactif provoque une montée brusque et importante du potentiel, ce qui se manifeste sur la courbe, par l'apparition d'un palier. Puis, le phénomène reprend son allure primitive, le potentiel varie peu pour l'addition de plusieurs cc. de réactif, et finit par tendre vers une limite. Dans le cas de la neutralisation d'un acide fort par une base forte, le palier observé est presque vertical. Pour un acide faible et une base faible, l'effet tampon se manifeste par un palier formant un angle assez important avec la verticale, puis la courbe passe par le point d'équivalence. Nous verrons que nous retrouverons ces particularités aussi pour les courbes d'oxydo-réduction. Enfin on note au milieu de l'effet tampon, sur le palier un point, qui partage la courble en deux parties symétriques: c'est un point d'inflexion. Pour voir à quoi correspondent ces diverses parties de la courbe, nous suivrons le phénomène de saturation au moyen d'un indicateur coloré, le tournesol par exemple. Au début de l'opération, nous sommes en milieu acide, donc nous observons une teinte rouge nette. Au fur et à mesure que nous ajoutons la base, la coloration rouge évolue vers le bleu. Quand la courbe atteint le palier et passe par le point d'inflexion, la teinte est intermédiaire entre le bleu et le rouge: rouge pelure d'oignon. Puis elle vire franchement au bleu, qui devient de plus en plus net. Le comportement de l'indicateur nous renseigne sur l'état ionique de la solution. En effet, représentons l'indicateur par la formule R-H, R représentant la molécule de la substance, moins les atomes d'hydrogène mis en évidence par le symbole H. Comme la substance est en solution, elle est ionisée. Il s'établit donc un équilibre entre les molécules entières et les particules ionisées, équilibre défini par la constante de dissociation du corps, donnée par la formule d'OSTWALD:

$$RH \rightleftharpoons R^{\cdot} + H' \text{ , d'où } K = \frac{cR^{\cdot} \times cH^{\cdot}}{cRH} \qquad (1)$$

Nous pouvons, d'autre part, attribuer la couleur rouge aux molécules entières R H, et la couleur bleue aux particules ionisées R. Au début de l'opération, comme nous sommes en milieu acide, c'est-à-dire en présence d'une grande quantité d'ions H·, ceux-ci se combinent aux particules R pour que

l'équilibre ne soit pas rompu: en effet, si H· augmente dans la formule (1), pour que K reste constant, R doit diminuer, et RH augmenter: ceci est réalisé si R se combine à H· en excès, pour former RH. La couleur rouge va donc prédominer. Mais si nous ajoutons maintenant des ions OH· à la solution, en y faisant tomber la base, ces ions OH· se combinent aux ions H· et les font donc disparaître. Pour que K reste constant, R· doit augmenter et RH diminuer: ceci est réalisé par la dissociation de RH qui met en liberté des ions R·. L'apparition de ces ions R· se manifeste extérieurement par la teinte bleue que prend la solution. Quand on passe par la teinte intermédiaire entre le bleu et le rouge, cela prouve qu'il y a autant d'ions R· que de molécules RH et la formule d'OSTWALD devient $K = {}^{C}H$.

Connaissant la constante de dissociation de l'indicateur, nous connaissons par le fait le pH de la solution au moment où la courbe passe par le point d'inflexion ou pK. L'indicateur coloré nous a permis de suivre extérieurement le phénomène de saturation.

Nous nous baserons, par analogie, sur une réaction faisant intervenir une solution colorée pour étudier les phénomènes d'oxydo-réduction. Connaissant la courbe de saturation, nous pouvons en tirer des données sur la composition du système acide-base. Notamment, au point d'inflexion, nous savons qu'il y a saturation complète: la verticale, menée par le point d'inflexion, vient rencontrer l'axe des abcisses, en un point indiquant la quantité de base nécessaire pour neutraliser la prise d'essai connue d'acide. L'interprétation de la courbe nous permet donc un dosage. Nous procéderons d'une façon absolument identique dans l'analyse d'une courbe d'oxydo-réduction et dans son interprétation en vue d'un dosage.

Les courbes que nous avons obtenues ont une forme en S, analogue en tous points à celles de saturation. Enregistrées par le dispositif inscripteur, elles se présentent ainsi que nous l'avons vu sur la figure 1, courbe 2 (page 13)

Il suffit de donner aux axes la même orientation que dans le graphique I, pour obtenir une courbe absolument analogue. Au cours de cet exposé, nous adopterons en général ce dernier mode de représentation, reproduisant les courbes

telles que nous les avons obtenues sur le dispositif inscripteur, sans changement dans l'orientation des axes.

Cette courbe-type, traduit le phénomène d'oxydo-réduction dans les conditions expérimentales bien définies où nous avons opéré. Il est donc nécessaire d'abord de préciser ces conditions.

En premier lieu, il était indispensable au cours de la mesure, d'écarter toute variation dans le pH du système, ces variations se traduisant par une courbe analogue à celle d'oxydo-réduction. La seule condition à remplir à cet effet est que les solutions réductrice et oxydante **soient au même pH.** Ici a surgit une difficulté pratique: il est très délicat d'ajuster exactement les deux solutions au même pH. Or la moindre différence est enregistrée par l'appareil, apportant ainsi une notable cause d'erreurs. Nous avons tourné la difficulté en employant des solutions oxydantes à pH très élevé. Si on dilue ces solutions dans des proportions pouvant aller jusqu'à 1/3, leur pH ne varie pas. Leur réserve alcaline en molécules inactives susceptibles de libérer les ions OH^-, est suffisante pour que la dilution ne fasse pas varier le pH. Ce qui variera sera l'alcalinité potentielle ou de réserve, mais non l'alcalinité réelle ou actuelle. Ce fait est d'ailleurs visible sur les courbes de saturation. Après le palier vertical, elles s'infléchissent et tendent vers une limite: l'addition de base ne modifie plus le potentiel du système, donc son pH reste constant. Inversement, la dilatation n'a pas plus d'action sur lui. Enfin, nous avons vérifié le fait, en faisant écouler dans la solution alcaline de l'eau distillée et en enregistrant le potentiel du système: aucune variation n'a été visible, le spot lumineux a décrit une verticale pendant tout le cours de l'affusion.

Nous pouvons donc faire tomber dans une pareille solution, un réducteur en solution neutre, sans que le pH du système varie.

Nous avons aussi envisagé la possibilité d'opérer de façon inverse: on place le réducteur en milieu fortement alcalin et on lui ajoute l'oxydant. Mais les réducteurs que nous avons étudiés, en particulier les sucres, sont très sensibles aux alcalis, surtout à l'ébullition, et ils sont détruits en grande partie, avant que l'oxydant n'agisse. Ce fait est visible extérieurement,

car les solutions prennent une teinte jaune-foncée due à la caramélisation. Si nous voulons donc opérer sur des solutions non altérées, il est indispensable de les garder en milieu neutre.

La technique adoptée est donc la suivante: Nous portons un volume connu de solution oxydante à l'ébullition, et nous notons le potentiel du système, à cette température. Nous faisons écouler à travers le tube capillaire décrit plus haut, la solution réductrice, tout en maintenant l'ébullition, et nous enregistrons la courbe d'oxydo-réduction du système.

En travaillant dans ces conditions, nous avons observé les faits suivants:

1° Les courbes ont toutes la forme d'un S.

2° Les courbes présentent un palier se rapprochant plus ou moins de l'horizontale (mode de représentation graphique cité plus haut) avec un point d'inflexion.

Nous verrons l'interprétation des parties caractéristiques de ces courbes pour le premier système étudié.

3° Ce palier dépassé, elles s'infléchissent et tendent lentement vers une limite verticale.

4° La variation totale du potentiel, mesurée entre le point de départ de la courbe, et la limite, vers laquelle elle tend, est constante pour un système donné, quelle que soit la concentration en réducteur ou en oxydant. Cette grandeur dépend du pH du système. La variation du potentiel est plus grande pour un pH élevé. Elle dépend de la nature de l'oxydant employé; elle est caractéristique pour chaque élément, ainsi que nous l'avons vu à propos de la valeur des potentiels normaux.

Nous exposerons dans un chapitre spécial les déterminations que nous avons faites sur les valeurs de la variation totale du potentiel, en fonction du pH, et relatives à la nature de l'oxydant employé (ou autrement dit, de l'accepteur d'électrons employé).

5° La forme des courbes dépend essentiellement de la concentration du réducteur par rapport à l'oxydant. Elle dépend donc aussi de la vitesse d'écoulement du réducteur: une solution diluée, s'écoulant rapidement dans un volume déterminé d'oxydant, agit sur celui-ci, comme agirait une solution concentrée

s'écoulant lentement. Nous opérons, en effet, à l'ébullition et, par conséquent, la réaction est complète dans un temps très court: si donc nous offrons à l'oxydant une quantité déterminée de réducteur à attaquer en un temps très court (écoulement rapide) la réaction est immédiate et la courbe se dessine en tendant rapidement vers la limite. Nous avons donc intérêt à réaliser un écoulement relativement lent, permettant de suivre

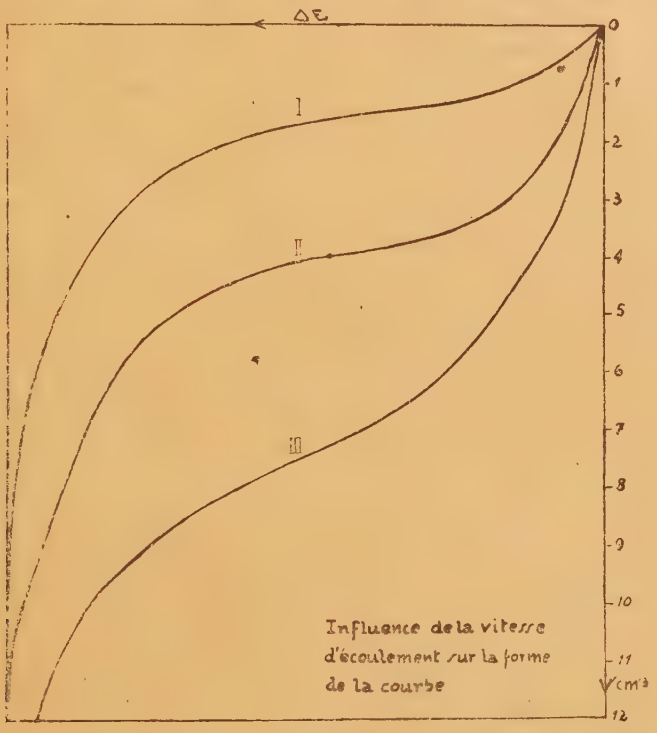


Fig. 3

facilement dans le temps, le phénomène d'oxydation. La courbe tend ainsi plus lentement vers la limite et sa forme est plus régulière. Sur la figure 3, nous avons porté trois courbes, obtenues la première avec un écoulement trop rapide, la troisième avec un écoulement trop lent, la deuxième avec un écoulement approprié à l'oxydant employé. En examinant ces trois courbes, nous voyons que la première présente presque immédiatement le palier, sans que la première branche de l'S ait eu le temps de se dessiner. La réaction a été trop rapide. La troisième, par contre, représente une réaction trop lente, où le palier est faiblement indiqué et où la limite n'est atteinte

que très lentement. La courbe du milieu, par contre, présente deux parties symétriques et un palier nettement marqué.

Nous avons enfin comparé les courbes obtenues dans les conditions que nous avons indiquées, à celles établies par M. WURMSER et les auteurs qui ont traité la question. Ces courbes ont la forme indiquée sur la figure 4 et elles sont analysées comme suit, par l'auteur lui-même, pour le système glucose-ferricyanure (4) :

«La première goutte de ferricyanure provoque une montée «brusque du potentiel, puis cette évolution se ralentit de plus «en plus, tout en conservant le même sens; enfin, le système «atteint un état d'équilibre à peu près stable. Au voisinage du «palier, l'introduction d'une goutte ne modifie pas sensiblement «le potentiel. Mais sitôt que le palier est dépassé, l'addition

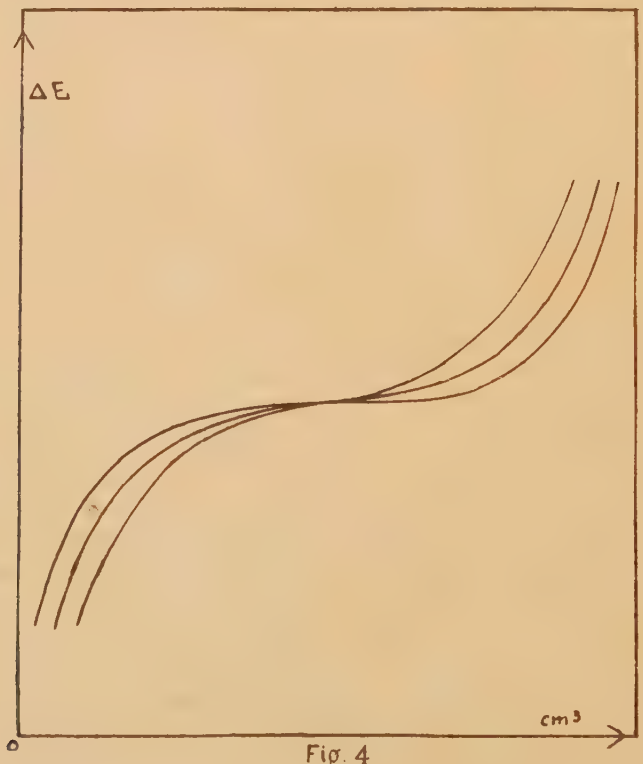


Fig. 4

«d'une goutte de ferricyanure provoque une montée brusque du «potentiel qui atteint un maximum. Il résulte de la lenteur «avec laquelle l'équilibre s'établit que la forme des courbes de «titrage varie avec la durée de ce titrage.»

Nous constatons immédiatement une différence entre ces courbes et les nôtres: si nous plaçons les axes des coordonnées pareillement que sur nos graphiques, le palier des courbes de M. WURMSER devient vertical, alors que dans les nôtres, il se rapproche de l'horizontale. Nous avons trouvé l'explication de ce fait, dans l'ouvrage de MICHAELIS (5): et nous l'exposons dans le chapitre des considérations théoriques: la pente du palier dépend essentiellement de la nature du système oxydo-réducteur, et plus particulièrement de la constante K d'équilibre de chaque système. Pour une valeur élevée de cette constante, le palier devient horizontal (dans notre mode de représentation) alors qu'il est presque vertical, si cette constante est voisine de 0. Or nous verrons que la constante régissant l'équilibre du système sucre-réducteur-liqueur de FEHLING est élevée ce qui explique la forme de nos courbes.

Nous verrons plus loin, en nous basant sur l'analyse des courbes de saturation, comment peuvent s'interpréter nos courbes d'oxydo-réduction.

Il est, en effet, nécessaire d'abord de formuler quelques considérations sur la réaction de réduction de la liqueur de FEHLING par les Sucres.

IIe PARTIE

Etude du système Liqueur de Fehling Sucres réducteurs.

Chapitre premier

REDUCTION DU TARTRATE COMPLEXE DE SOUDE, POTASSE, CUIVRE, EN MILIEU ALCALIN.

Nous avons abordé l'étude expérimentale des phénomènes d'oxydo-réduction en choisissant comme type de réducteur, les sucres. Parmi la gamme des oxydants qui s'offraient: ferricyanure, eau de chlore, iode, et d'une façon générale sels au maximum, nous avons retenu parmi ces derniers les sels de cuivre, entrant dans la composition de la liqueur de FEHLING. Le choix de cet oxydant présente, en effet, deux avantages: il nous permet d'abord de suivre extérieurement le phénomène de réduction par suite de la décoloration de la liqueur; nous évitons ainsi l'emploi d'un indicateur coloré. D'autre part, la liqueur de FEHLING présentant un pH élevé, nous nous trouvons dans les conditions indiquées dans les chapitres précédents pour travailler dans les pH constants.

Cette liqueur, dont la composition a été indiquée pour la première fois par le chimiste français BARRESWILL (6) renferme le cuivre à l'état de sel cuivrique, portant donc deux charges positives. Les sels cuivriques donnent avec la soude ou la potasse, un précipité d'hydroxyde de cuivre:

$$SO_4\,Cu + 2\,Na\,OH = SO_4\,Na_2 + Cu\,(OH)_2$$

Mais cet hydroxyde se combine à certains corps à fonction alcool, tels que l'acide tartrique ou les tartrates alcalins, pour former un complexe où le cuivre est masqué à ses réactifs habituels. C'est ainsi que le tartrate double de soude et de

potasse, ou sel de SEIGNETTE, a été utilisé pour obtenir ce complexe.

C'est l'ion cuivre qui est responsable de la coloration bleue intense de la liqueur de FEHLING. Quand il passe de l'état cuivrique à l'état cuivreux, sous l'influence d'un réducteur, le complexe est détruit, et le cuivre, soumis à l'action de la base, donne l'hydrate CuOH instable: en effet:

$$2\,CuOH = Cu_2O + OH_2.$$

Le sous-oxyde Cu_2O précipite sous forme d'une poudre rouge très fine appelée «oxydule». Au fur et à mesure que le complexe se détruit, la coloration bleue disparaît, remplacée par la coloration jaune due au sucre caramélisé. Dans le dosage par la méthode de FEHLING, l'apparition de cette teinte jaune indique que la réaction a été menée trop loin. Entre la disparition de la teinte bleue et l'apparition de la teinte jaune, on observe une teinte verdâtre que l'on peut prendre comme terme de réaction. L'incertitude sur l'application du terme de la réaction, constitue la grosse difficulté de l'emploi de la liqueur de FEHLING.

La formule de la liqueur de FEHLING a été modifiée par bien des auteurs qui, en général, ont poursuivi deux buts: avoir une solution stable; avoir un solution dont la réduction soit aussi proportionnelle que possible à la quantité de sucre ajoutée. Le terme de la réaction a fait l'objet de beaucoup de condisérations (disparition de la teinte bleue, modification CAUSSE-BONNANS). La méthode de BERTRAND (semi-micro-méthode) permet des dosages exacts parce que l'introduction de la méthode manganimétrique permet l'appréciation rigoureuse du terme de la réaction. Mais, la stabilité de la solution n'est pas réalisée, les solutions tartrique et cuivrique devant être mélangées extemporanément. Quant à la proportionnalité, on sait qu'elle n'est pas non plus réalisée et que des tables empiriques permettent seules un titrage exact.

Nous avons choisi parmi les diverses formules la liqueur de FEHLING courante en deux solutions. Liqueur A: SO_4Cu cristallisé à 5 OH_2: 40 grammes; eau: q. s. pour 1000 cc. — Liqueur B: sel de SEIGNETTE à 4 OH_2: 150 grammes; NaOH: 150 grammes, eau: q. s. pour 1000 cc.

Il est important de fixer de suite les rapports de molarité entre ces constituants.

La solution A est 0,16 molaire en SO_4Cu, donc 0,16 molaire en ions Cu.

La solution B est 0,535 molaire, en Sel de SEIGNETTE et 3,76 molaire en NaOH. Il s'en suit qu'une molécule de Tartrate de KNa correspond à 0,3 molécule de SO_4Cu, donc 0,3 atome-grammes de Cu et 7 molécules de NaOH.

Comme on mélange ces solutions, à parties égales, on voit que si les rapports de molarité ne sont pas changés, la solution B devient 3,5 molaire en NaOH, après mélange. Une telle solution, étant donné que les sels (SO_4Cu, T./KNa) sont neutres, possède un pH de 14,5 ce que nous avons constaté par ailleurs directement. Les rapports de molarité sont donc les suivants:

$$\text{rapport} : \frac{T/K\ Na}{Cu} = \frac{1}{0,3} = 3,3 \quad ; \quad \text{rapport} \frac{Na\ OH}{Cu} = 23,3$$

GABIANO (7) et GIUNTINI (8) ont mis en évidence l'existence de complexes du premier type, d'extrogyres, en proportions équimoléculaires entre T et Cu: TCu, T·CuNa, T··CuNa et de complexes du deuxième type, lévogyres, à deux atomes de cuivre pour une molécule d'acide tartrique: T·Cu, T·CuONa.

Dans une étude récente, DELSAL (9) a montré que le complexe tartrique KNaCu dans le rapport moléculaire

$$\frac{TKNa}{Cu} = 0,43$$

«semblerait indiquer l'existence d'un complexe T··Cu_2OKNa «très instable».

«En solution fortement alcaline, le complexe T··KNaCu «semble se former, puis se décompose à mesure que l'alcalinité «augmente selon la réaction:

$$T'' \ K\,Na\ Cu_2 + OH^- \rightarrow TKNa + Cu(OH)_2$$

N. B. T : est la molécule d'acide tartrique non ionisée;
T' : est la molécule d'acide tartrique ionisée une fois;
T'' : est la molécule d'acide tartrique ionisée deux fois.

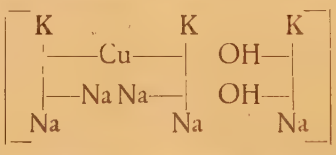
«C'est l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ qui communique sa coloration «bleue foncée à la liqueur de FEHLING, et servirait à fournir «l'oxygène nécessaire à l'oxydation du sucre.»

«Ces complexes alcalins seraient dissociés (étude cryosco-«pique) en ions T'CuNaK.»

D'autres auteurs admettent l'existence dans la liqueur de FEHLING, dont la composition se rapproche de la nôtre, d'un complexe cuivrique dans lequel **deux molécules** d'acide tartrique seraient liées à un atome de cuivre. Or, nous venons de voir, que dans la solution que nous employons le rapport moléculaire est =

$$\frac{T\,K\,Na}{Cu} = 3{,}3.$$

Ceci montre que, schématiquement, la répartition du cuivre dans le complexe tartrique pourrait se concevoir sous la forme



Etant donné la composition des émétiques, cette dernière formule nous paraît assez probable. Elle n'enlève rien d'ailleurs au mécanisme sus-indiqué de la réduction du complexe: on sait, en effet, que le cuivre donne toujours des complexes imparfaits et il est raisonnable d'attribuer l'oxydation aux ions $Cu^{\cdot\cdot}$ libérés du complexe, lequel se détruit au fur et à mesure de la transformation de l'ion Cu'' (hydraté ou non) en oxydule Cu_2O précipité, qui sort ainsi des équilibres ioniques. En utilisant des solutions de SEIGNETTE, de sel de cuivre, ou tartrate neutre cuivrique, de molarité très différente de celles-ci, DELSAL a montré qu'on peut obtenir des complexes de composition très différente.

Il n'est pas douteux que la structure chimique de ces complexes tartriques soit sous la dépendance de la concentration.

Nous verrons dans le chapitre des considérations théoriques qu'il y a lieu d'envisager sérieusement l'existence du complexe un Cu pour deux acides tartriques dans les solutions pauvres en

sel cuivrique. Ce qui est d'ailleurs le cas pour une liqueur de FEHLING de plus en plus décolorée. Or rien ne prouve que la liqueur ainsi décolorée n'a plus d'action sur le glucose, ou d'une façon générale, sur un sucre réducteur quelconque. Nous avons, en effet, envisagé uniquement jusqu'à présent l'action des ions cuivriques sur le réducteur. Mais à côté du cuivre, la liqueur de FEHLING renferme un excès de sel de SEIGNETTE et une notable quantité de soude. L'étude électrométrique de la réaction nous a montré, en effet, que quelque chose se passe si l'on continue l'affusion de glucose sur la liqueur de FEHLING ainsi décolorée. Nous avons vu précédemment, que la courbe n'est pas discontinue. Elle offre dans son ensemble la forme d'un S parfaitement dessiné, dont la première partie (élimination du cuivre) semble se raccorder d'une manière continue avec la deuxième partie. C'est pour tenter de savoir ce qui se passe dans cette deuxième partie, que nous avons mis en jeu, deux méthodes, l'une chimique, employant les réactifs de l'analyse courante, l'autre physique, basée sur la variation du potentiel, au cours de la réaction, l'inscription de la variation se faisant toujours au moyen du dispositif précédemment décrit.

Nous avons essayé de mettre en évidence aux différents stades de la réaction, la présence de l'acide tartrique entrant dans la composition du sel de SEIGNETTE. Pour le caractériser, nous avons employé la réaction de FENTON, légèrement modifiée: on neutralise par une petite quantité de SO_4H_2 au dixième, 2 cc. de la solution alcaline de FEHLING; on ajoute 2 cc. de solution de SO_4Fe et quelques gouttes d'eau oxygénée; l'addition d'une petite quantité de KOH fait apparaître une coloration bleue-violette foncée, caractéristique de l'acide tartrique.

Nous faisons l'expérience avec la liqueur tartrique de FEHLING traitée par une petite quantité de glucose: nous avons fait bouillir 5 cc. de solution tartrique avec 1 cc. de solution de glucose à 0,5%. Le liquide a pris une teinte jaune qui disparaît par l'addition de quelques gouttes de SO_4H_2 au 1/10. La réaction de FENTON est positive: elle n'est donc pas empêchée par la présence du sucre dégradé.

Nous refaisons enfin l'expérience en employant un grand excès de glucose. Nous faisons bouillir 2 cc. de solution tartrique

avec 10 cc. de solution de glucose à 0,5%. Le liquide brunit. Il s'éclaircit légèrement par l'addition de quelques gouttes d'acide, mais sans devenir aussi clair que précédemment. Enfin, la réaction de FENTON est négative: nous pouvons conclure qu'il n'y a plus d'acide tartrique en solution.

Ces essais nous prouvent donc que le glucose agit en milieu alcalin sur le sel de SEIGNETTE et le détruit, s'il se trouve en quantité suffisante. Inversement, nous sommes obligés d'admettre que le sel de SEIGNETTE agit sur le glucose, sans que nous puissions déterminer la nature de cette réaction. Par conséquent, dans l'action complète de la liqueur de FEHLING sur un sucre il y a lieu de distinguer deux phénomènes: le premier correspondant à l'oxydation du sucre par le cuivre; le deuxième correspondant à la destruction du sucre par l'excès de liqueur alcaline, jusqu'à utilisation totale de cet excès. C'est

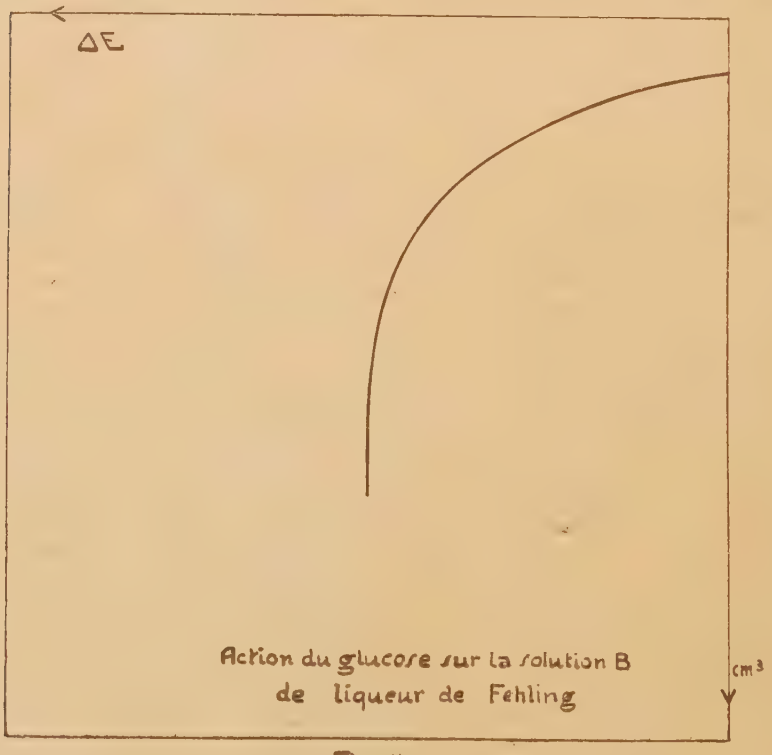


Fig. 5

à ce moment-là seulement, que nous pouvons dire, que la réaction est complète et terminée. Mais nous ne pouvons songer à déterminer cette fin de réaction, par des essais répétés, ayant pour but de mettre en évidence la disparition progressive de l'acide tartrique. La méthode serait peu précise. Nous avons donc fait appel à l'enregistrement des variations du potentiel.

Dans 10 cc. de liqueur B de FEHLING seule, nous faisons écouler une solution de glucose à 0,5%. La chute de potentiel s'avère immédiatement importante ainsi que le montre le graphique ci-contre (figure 5), puis elle tend progressivement vers une limite qui est atteinte après écoulement de 5 cc. environ. La liqueur alcaline de FEHLING renferme du sel de SEIGNETTE et de la potasse. Pour déterminer auquel de ces deux constituants est due la variation dans le potentiel du système, nous avons fait les deux expériences suivantes:

1° Dans 10 cc. de KOH à 15%, nous faisons écouler la solution de glucose à 0,5% dans les mêmes conditions d'enregistrement que précédemment. La liqueur jaunit, mais il ne se manifeste aucune variation dans le potentiel, le spot décrivant sur le papier, une droite pratiquement verticale.

2° Nous recommençons l'opération avec 10 cc. de solution de sel de SEIGNETTE, seul, de même concentration (150 grammes pour 1000): le potentiel ne subit encore aucune variation.

Nous sommes donc obligés d'admettre que la variation du potentiel, observée lorsqu'on traite la liqueur alcaline de FEHLING, par une solution de glucose, est due à l'action simultanée de l'alcali et du sel de SEIGNETTE sur le sucre. Sans que nous puissions préciser pour le moment la nature de cette action, nous sommes obligés de l'admettre, et nous pouvons en conclure le fait suivant: la véritable fin de la réaction dans l'oxydation des sucres par la liqueur de FEHLING est marquée **par l'épuisement total du sel de SEIGNETTE**, et non par la disparition des ions cuivriques. Nous avons envisagé jusqu'à présent l'action isolée de la liqueur tartrique sur le glucose: il reste à voir comment elle se comporte vis-à-vis de ce réducteur, en présence des ions cuivriques.

A cet effet nous avons enregistré la courbe d'oxydo-réduction totale, correspondant au système glucose-liqueur de

FEHLING. Nous avons opéré dans les conditions indiquées au premier chapitre. La courbe obtenue est celle que nous reproduisons ci-contre (figure 6) : la chute de potentiel est faible jusqu'à écoulement de 5 cc., de solution de glucose à 0,5%. Vers 7 cc., en A, elle s'amorce assez rapidement et devient importante pour un faible écoulement de réducteur, aux environs de la décoloration totale du liquide en B. Puis elle se ralentit à partir de 12 cc. et tend vers une limite qu'elle finit par atteindre aux environs de 15 cc., en D. A partir de ce moment, quelle que soit la quantité de sucre que l'on ajoute,

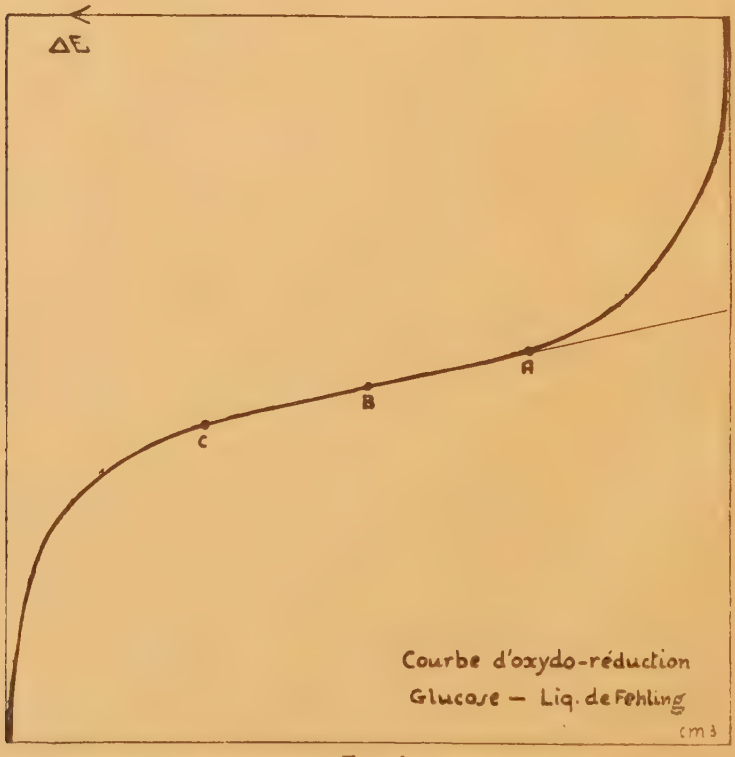


Fig. 6

la valeur du potentiel ne varie plus. La chute totale de potentiel, mesurée au potentiomètre, est égale à 350 mv.

Nous avons vu qu'entre A et B la décoloration commençait; elle est complète en B ce qui signifie, qu'il n'existe plus d'ions cuivriques en solution. Or, la chute de potentiel continue après

ce point, sans qu'il y ait d'interruption sur la courbe. Nous sommes ainsi amenés à formuler l'hypothèse suivante: les ions cuivriques du complexe, la potasse et le sel de SEIGNETTE agissent sur le sucre. L'action des ions cuivriques correspond à la fixation d'un électron qui tire son origine de l'oxydation du glucose, sans doute par étages. La potasse contribue par ailleurs à faciliter la dégradation du sucre en un mélange mal connu de composés définis. Enfin on peut admettre que ce sont ces composés qui réagissent sur le sel de SEIGNETTE. Nous étudierons aussi explicitement que possible ce phénomène dans un chapitre spécial consacré aux considérations théoriques. Disons pour le moment que ces différentes réactions enchaînées se manifestent globalement par une variation dans le potentiel du système: la courbe traduisant l'ensemble du phénomène, peut donc être assimilée à une courbe d'oxydo-réduction. Quoique l'action du sel de SEIGNETTE sur les produits de décomposition du glucose, ne soit pas connue dans le détail et ne fasse l'objet que de réactions enchaînées irréversibles, nous nous autorisons de la forme de nos courbes, pour assimiler le phénomène complexe de l'oxydation par la liqueur de FEHLING à un phénomène d'oxydation simple. Un tel phénomène se traduit, en effet, par une courbe d'oxydo-réduction dont l'aspect est très voisin de celui que nous avons observé, ainsi que nous l'avons montré dans le troisième chapitre de la première partie.

Nous avons vu au début du premier chapitre les nombreux sens que l'on accorde au terme d'oxydation: si nous envisageons les réactions précédentes, au point de vue électrique, nous désignerons le cuivre cuivrique par le terme d'«accepteur d'électrons», ces électrons étant fournis par le sucre ou par ses produits de décomposition; et comme nous le verrons, nous devons admettre que vis-à-vis de ces mêmes produits le sel de SEIGNETTE se comporte aussi comme accepteur d'électrons, mais seulement à partir du moment où tout le cuivre cuivrique a été réduit à l'état cuivreux. Ceci peut s'exprimer en disant que le pouvoir accepteur d'électrons du cuivre est plus grand que celui de sel de SEIGNETTE, ou qu'il lui correspond une tension d'oxydo-réduction plus faible qu'au sel de SEIGNETTE. C'est la différence entre ces deux tensions qui explique l'inscription du palier sur la courbe, le système accepteur Cu-KOH étant remplacé par le système accepteur Sel de SEIGNETTE-KOH.

Ces observations qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été faites, nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

L'oxydation totale d'un sucre par la liqueur de FEHLING est une réaction où il y a lieu d'envisager l'action des divers constituants de la liqueur. Lorsqu'elle est décolorée, la réaction n'est pas terminée, l'oxydabilité de la liqueur n'est pas épuisée. Elle ne l'est qu'au moment où tout le sel de SEIGNETTE a été décomposé par le sucre. Cette fin de réaction peut être mise en évidence par l'enregistrement graphique des variations du potentiel, au cours de l'évolution du système.

Or, connaissant la fin de réaction, il est possible d'établir un rapport de proportionnalité entre les quantités d'oxydant et celles de réducteur nécessaire pour que la réaction soit complète. Cette proportionnalité n'existe pas entre la quantité de sous-oxyde de cuivre, précipité, et celle de glucose employée dans la réduction. Ce fait s'explique, si l'on admet que le sucre ne sert pas uniquement à réduire le cuivre, mais agit aussi sur le sel de SEIGNETTE en présence de la potasse. Pour cette raison la méthode de FEHLING et toutes les méthodes dérivées (CAUSSE-BONNANS, BERTRAND, etc.) ne peut pas déterminer la relation de proportionnalité exacte existant entre les quantités d'oxydant et de réducteur. Or, cette relation serait intéressante à connaître à de nombreux points de vue pratiques: elle permettrait d'abord un dosage exact des sucres, supprimant l'emploi des tables de BERTRAND, puis elle permettrait de comparer l'action réductrices de divers sucres, vis-à-vis du même oxydant, et de définir ainsi une grandeur caractéristique pour chacun d'eux, ce qui n'est pas possible (ainsi que nous le verrons plus loin) en utilisant les tables habituelles.

C'est dans ce but que nous avons été amenés à utiliser la méthode qui nous permet de connaître la fin exacte de la réaction, par l'enregistrement graphique et l'interprétation de la courbe représentant le phénomène, considérée comme courbe d'oxydo-réduction.

Chapitre II

SYSTEME LIQUEUR DE FEHLING — GLUCOSE

Le premier sucre que nous allons étudier est le glucose. Nous avons fait les essais suivants: dans des quantités croissantes et connues de liqueur de FEHLING, nous faisons tomber une solution de glucose à 0,5%. La fin de réaction sera donc atteinte de plus en plus lentement, puisque la proportion d'oxydant croît par rapport à celle de réducteur. Les courbes que nous avons obtenues pour chaque essai sont celles représentées sur la figure 7. Avant de les analyser, ne gardons du graphique précédent, que les tangentes au palier des courbes

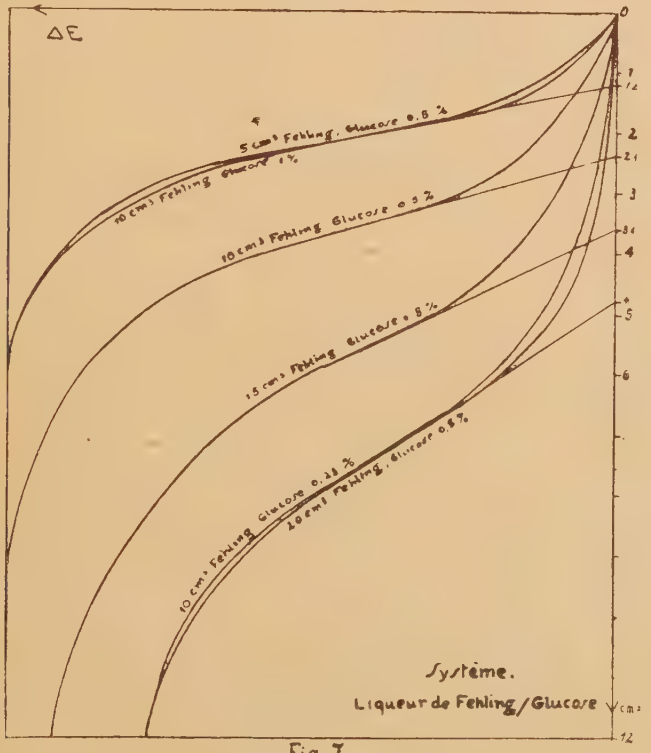


Fig. 7

concourant au point 0, situé assez loin sur l'axe des millivolts. La figure 8 construite sur ces données nous permettra de faire

un raisonnement géométrique simple: O étant fixe, la place du point A dépend de la quantité **n** de liqueur de FEHLING et de la quantité **m** de réactif réducteur nécessaire, pour atteindre le

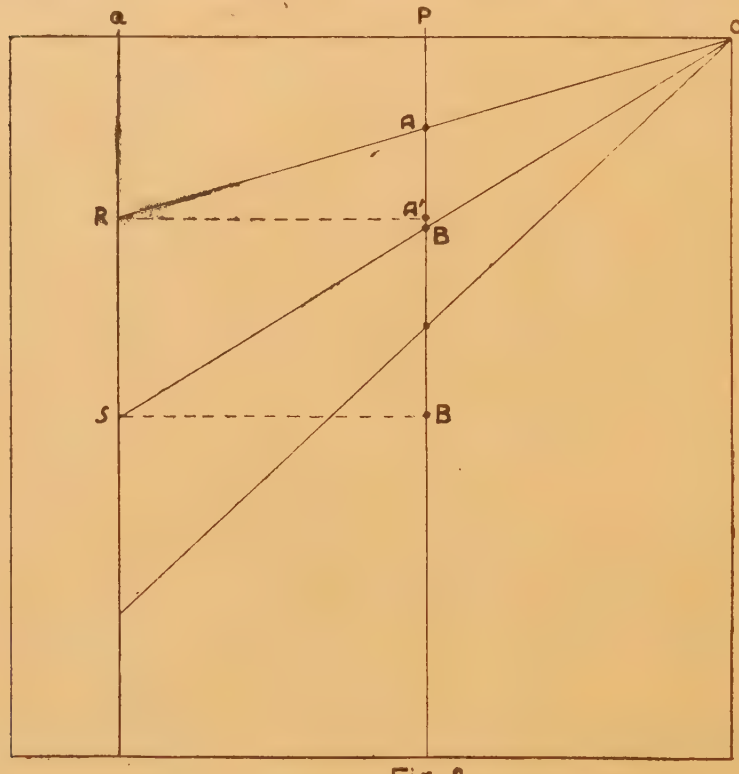


Fig. 8

milieu de la réaction. Les segments A A', B B' etc. définissent la pente de la tangente: or, cette pente est définie par la relation suivante:

$$(1) \qquad AA' = \frac{d\,En}{d\alpha}$$

ou En représente la chute de potentiel constante et égale à la distance pQ; **n** étant le nombre de cc. de liqueur de FEHLING et α le poucentage de la forme réduite dans cette liqueur au point d'inflexion, donc égal à 0,5%. Nous pouvons écrire d'autre part, la relation générale représentant les courbes

d'oxydo-réduction sous la forme:

$$(2) \qquad \frac{dEn}{d\alpha} = \frac{R.T}{2mF} \cdot \frac{1}{(1-\alpha)^2}$$

Or, au milieu de la réaction, $\alpha = 0{,}5$; cette relation devient:

$$\frac{dEn}{d\alpha} = \frac{2R.T}{mF}$$

Prenons le cas où n correspond à la première courbe, donc AA'; d'après la formule (1)

$$\frac{dEn}{d\alpha} = AA' \quad , \quad \text{donc}$$

$$AA' = \frac{2\,R.T}{m\,F} \quad \text{d'où} \quad :$$

$$(3) \qquad m = \frac{2\,R.T}{F.AA'} \cdot = \cdot \frac{C_1}{AA'}$$

puisque $\frac{2R.T}{F.}$ est une constante. Mais nous pouvons calculer la valeur de AA': dans les triangles semblables APO et ARA', on peut écrire:

$$\frac{PO}{RA'} = \frac{PA}{AA'}$$

Comme RA' égal PQ, la relation s'écrit:

$$\frac{PO}{PQ} = \frac{PA}{AA'}$$

De même dans les triangles semblables POB et BSB', on peut écrire:

$\frac{PO}{SB'} = \frac{PO}{PQ} = \frac{PB}{PB'} =$ etc... Donc: $\frac{PO}{PQ} = \frac{PA}{PA'} = \frac{PB}{BB'}$ etc = constante K

d'où : (4) $PA = K.\ AA'$, $PB = K.\ BB'$, etc

et faisant entrer K dans la relation (3) il vient:

$$m = C_2 \cdot \frac{1}{PA}$$

Cette relation signifie que les concentrations des solutions de réducteur sont inversement proportionnelles aux segments PA, PB, etc.

D'autre part, d'après la relation (1) nous savons que:

$$\frac{dEn}{d\alpha} = AA'$$

Mais comme

$$AA' = \frac{PA}{K}$$

nous pouvons écrire:

$$\frac{dEn}{d\alpha} = \frac{PA}{K}$$

$$\text{ou } \frac{dEn}{d\alpha} \cdot K = PA .$$

Or si α reste constant, E étant toujours constant, nous pouvons remplacer l'expression

$$\frac{d\,E}{d\alpha} \cdot K$$

par une constante K et écrire

$$\mathbf{K.\ n = PA}$$

ce qui signifie que les segments PA, PB, etc... représentant le nombre de cc., de réducteur, sont proportionnels aux nombres **n**, représentant les quantités d'oxydants.

Autrement dit, les segments PA, PB, etc... déterminés par les tangentes aux courbes, indiquent la relation de proportionnalité existant entre les quantités d'oxydants et de réducteur. Donc, connaissant la quantité d'oxydant. et le segment déterminé par la tangente sur l'axe des abcisses, nous devons pouvoir calculer la quantité de réducteur la constante K étant connue.

Au point de vue pratique cette remarque a une grande importance. En effet, au lieu de chercher à évaluer la fin de réaction sur le graphique au moment où la courbe rejoint l'axe vertical, ce qui manque absolument de précision, nous allons mener la tangente au palier de la courbe, et faire le calcul de la concentration avec la grandeur ainsi définie sur l'axe des ordonnées. Cette manière d'opérer offre deux avantages:

1° nous utilisons moins de réactif réducteur, donc la mesure est plus rapide;

2° l'inscription du palier est très nette et lève toute indétermination sur sa valeur. Ce n'est pas le cas pour la deuxième branche de l'S qui tend ainsi que nous l'avons vu, vers une

limite. Or, le point où elle atteint cette limite est très mal défini (ce qui est le fait général des courbes à limite).

Il nous reste donc à vérifier par l'expérience les résultats que nous laisse prévoir le calcul: c'est-à-dire qu'il existe une proportionnalité directe entre le nombre de cc. de liqueur de FEHLING et celui de réducteur, proportionnalité inverse entre le titre du réducteur et celui de l'oxydant, et que cette proportionnalité peut être mise en évidence sur la courbe d'oxydo-réduction en construisant la tangente au palier de la courbe.

Faisons l'expérience que nous avons mentionnée au début de ce chapitre en prenant les quantités de liqueur de FEHLING suivantes: 5 — 10 — 15 et 20 cc. La solution de glucose est à 0,5%. Appelons **S**, les longueurs PA, PB, etc... déterminées par les tangentes au palier des courbes, et portons les valeurs obtenues par l'expérience dans le tableau suivant:

N	**S**	**N/S** = Const^{te} K_1
5	1,2	0,24
10	2,4	0,24
15	3,6	0,24
20	4,8	0,24

Nous constatons que les tangentes déterminent sur l'axe des abcisses, des segments proportionnels au nombre de cc. d'oxydant. Reprenons l'expérience sous une autre forme: dans un volume constant, 10 cc. de liqueur de FEHLING, nous faisons tomber dans des mesures successives des solutions de titre **C** à 0,25, — 0,5 et 1% de glucose. Sur les courbes obtenues portées sur le même graphique, nous mesurons encore les distances déterminées par les tangentes sur l'axe des ordonnées. Nous obtenons les chiffres suivants:

C	**S**	**C/S** = Const^{te} K_2
0,25	4,8	1,2
0,5	2,4	1,2
1	1,2	1,2

Nous constatons que nous obtenons par la même vitesse d'écoulement que précédemment, les mêmes segments, et que ceux-ci sont inversement proportionnels aux concentrations des

solutions de glucose. Ces résultats vérifient donc entièrement ceux que le calcul laissait prévoir.

Nous pouvons résumer dans une seule formule les résultats des deux expériences (1) $n = K_1 \cdot s$

n étant le nombre de cc. de liqueur de FEHLING et s le segment déterminé par la tangente à la courbe K_1 est le facteur de proportionnalité.

$$(2)\ c = K_2 \cdot \frac{1}{s}$$

c étant la concentration en glucose et K_2 le facteur de proportionnalité.

En multipliant ces deux égalités membre à membre, il vient:

$$c \cdot n = K_1 \cdot K_2 \text{ d'où } c \cdot n = K$$

Cette relation indique donc bien qu'il existe une proportionnalité entre le nombre de cc. d'oxydant et de cc. de réducteur, en prenant K comme facteur de proportionnalité. Ce facteur correspond à une réaction régulière, car ce n'est que dans ce cas, que l'on a proportionnalité entre les quantités de corps réagissant. Le calcul, confirmé par l'expérience, nous autorise donc à choisir le palier de la courbe comme indicateur de titrage, la valeur qu'elle nous donne étant proportionnelle (théoriquement à la moitié, pratiquement à une partie aliquote) à la valeur réelle qui serait nécessaire pour pousser la réaction jusqu'à sa fin.

Résumons donc, les remarques que nous avons formulées:

1° la réaction d'oxydation d'un sucre réducteur par la liqueur de FEHLING, est une réaction complète, pourvu que l'on mette suffisamment de réducteur en présence de l'oxydant;

2° le terme de la réaction n'est pas indiqué par la décoloration de la liqueur de FEHLING, qui à ce moment contient encore une notable quantité de sel de SEIGNETTE susceptible d'agir sur le sucre;

3° le terme de la réaction est indiqué sur la courbe d'oxydo-réduction du système: il correspond au point où la deuxième branche de l'S rejoint la verticale. La coordonnée de ce point sur l'axe des ordonnées indique le nombre de cc. de réactif nécessaire pour avoir une réaction complète.

Ce nombre est proportionnel au segment obtenu en prolongeant le palier de la courbe jusqu'à son intersection avec l'axe des ordonnées, le segment étant mesuré depuis l'origine des axes, jusqu'à ce point. Nous sommes donc en droit de choisir ce segment comme représentant la quantité de réducteur nécessaire pour avoir réaction complète avec une quantité connue d'oxydant, cette quantité lui étant proportionnelle.

Les données théoriques ont été contrôlées par l'expérience et se sont trouvées vérifiées par elle.

Une application immédiate de ces considérations va faire l'objet du chapitre suivant: dosage des sucres réducteurs par l'établissement et l'interprétation de leur courbe d'oxydo-réduction.

Chapitre III

DOSAGE DE DIFFERENTS SUCRES

1. Technique des dosages.

Nous avons choisi comme type de réducteur, le glucose. Nous allons indiquer rapidement la technique suivie dans nos mesures.

Nous introduisons dans le réservoir à grand diamètre décrit au chapitre 2 de la première partie, une solution de glucose à 0,5%. Dans le ballon, nous portons à l'ébullition 10 cc. exactement mesurés de liqueur de FEHLING, étendus d'un peu d'eau distillée. Nous branchons les électrodes sur le circuit de l'amplificateur, au moyen d'un interrupteur: le spot se stabilise au moment où l'ébullition devient régulière. Nous lançons alors le mouvement d'horlogerie; le spot décrit une verticale, et au moment où il passe sur le point que nous avons choisi comme origine des axes, nous ouvrons le robinet d'écoulement du réservoir. La réduction commence, et sur la feuille nous inscri-

vons le chemin parcouru par le spot lumineux. Nous obtenons ainsi une première courbe représentant la réduction de 10 cc. de liqueur de FEHLING par une solution renfermant 0,5% de glucose.

Sur le graphique nous traçons la tangente au palier de la courbe, et nous mesurons la longueur du segment **s** ainsi déterminé sur l'axe des ordonnées. Dans le cas présent cette longueur **s** est égale à 9,2 cm.

Or, le calcul et l'expérience nous ont montré, dans le chapitre précédent que $c = k/s$ si l'on appelle **c** la concentration du réducteur, **k** une constante de proportionnalité. Si nous portons les valeurs de **s** et **c** dans cette formule, elle devient:

$$0,5 = k/9,2, \text{ d'où } k = 4,6.$$

La valeur de **k** est constante si la vitesse d'écoulement du réducteur reste constante. Elle ne dépend que de cette donnée. Or la vitesse d'écoulement dépend du diamètre du tube capillaire: en elle-même sa connaissance ne présente aucun intérêt. Il nous suffit de savoir quelle est la quantité de réactif qui s'est écoulée pendant que le spot a décrit sur la verticale une distance de 10 cm. par exemple. A cet effet, nous faisons l'expérience préliminaire suivante: nous lançons le mouvement d'horlogerie faisant décrire au spot une verticale. Au moment où il passe par un point de repère, nous ouvrons le robinet d'écoulement du réservoir renfermant la solution sucrée et nous recevons le liquide dans un récipient taré sur la balance de précision. Lorsque le spot a décrit exactement 10 cm., nous arrêtons l'écoulement et nous pesons la quantité recueillie: elle était égale, dans l'expérience citée, à 10,6 gr. Donc 1 cm. sur le graphique correspond à un écoulement de 1,06 cc. de réducteur.

Nous avons refait ces mesures avec des solutions de glucose, de maltose, et de lactose à 0,5% : nous retrouvons sensiblement les mêmes chiffres, ce qui nous autorise à négliger l'erreur introduite par la différence de viscosité de ces différents liquides.

Ces grandeurs étant donc définies une fois sur toutes, et la constante $k = 4,6$ ayant été tirée d'une première mesure, nous

avons procédé au dosage de solutions de glucose de titres inconnus. Nous introduisons la solution dans le réservoir et nous opérons suivant la même technique que précédemment. La tangente au palier de la courbe détermine sur l'axe des abcisses un segment de 15,3 cm.; portons cette valeur dans la formule $c = k/s$,

$$C = 4,6/15,3 = 0,3006\%$$

Or nous avions opéré avec une solution préparée en dissolvant 0 gr. 3 de glucose dans 100 cc. d'eau distillée.

Nous avons fait plusieurs essais: chaque fois le résultat de l'expérience a confirmé de très près le chiffre que nous laissait prévoir le calcul. Comparons la précision de notre mesure au dosage par la méthode de Bertrand:

Sur le graphique on peut apprécier l'égalité de deux grandeurs au 1/100e près. Les dosages se faisaient avec une solution de 0,5% environ de sucre résucteur, mettent en jeu environ 10 cc., c'est-à-dire 50 mgr. de sucre: l'erreur commise sur le dosage serait donc de 0,5 mgr.

En dosant 10 mgr. de sucre on met en jeu 20,4 mgr. de cuivre. La liqueur permanganique de Bertrand est telle, que à litre de solution correspondent 10 gr. de cuivre. Donc 1 cc. = 10 mgr. de cuivre. Admettons une erreur de 1/10e de cc.: elle correspond à une erreur de 1 mgr. de cuivre, l'erreur commise est donc de 1/20e ou 5/100. Pour avoir une précision de 1/100e par la méthode de Bertrand, il faut mettre en jeu 53 mgr. de glucose, correspondant à 100 mgr. de cuivre. Cette comparaison montre que les deux méthodes sont équivalentes en précision.

2. Notion de pouvoir réducteur spécifique.

Après le dosage du glucose nous avons essayé celui d'autres sucres réducteurs, par la méthode de l'inscription de la courbe d'oxydo-réduction.

Nous avons fait l'expérience avec du maltose en opérant avec la même liqueur de Fehling et la même vitesse d'écoulement du réactif. Nous faisons une première mesure avec une solution renfermant 0,5% de maltose: la tangente à la courbe

obtenue détermine sur l'axe des abcisses un segment **s** de 16,56 cm. Portons cette valeur dans la formule

$$C = \frac{K}{s} \text{ qui devient } 0\,5 = \frac{K}{16,56} \text{ d'où } K = 8,28$$

Nous constatons que toutes les conditions étant restées les mêmes, la constante qui était égale à 4,6 pour le glucose a pris une nouvelle valeur: elle caractérise donc un sucre et il est nécessaire de la connaître pour procéder au dosage de ce sucre. Par ailleurs, la connaissance de cette constante physique, que nous désignerons sous le terme de **pouvoir réducteur spécifique k** peut être intéressante à de nombreux points de vue.

On pourrait songer de prime abord à la calculer d'après les tables établies par G. BERTRAND: en effet, ces tables nous indiquent que si 10 mgr. de glucose précipitent 20,4 mgr. de cuivre, 10 mgr. de maltose n'en précipitent que 11,2: le pouvoir réducteur du maltose vis-à-vis de la liqueur de FEHLING est donc beaucoup plus faible que celui du glucose, et si nous prenons le glucose comme sucre de référence, nous dirons que le maltose est 1,82 fois moins réducteur que le glucose.

$$f = 1,82$$

Nous avons donc essayé d'établir le coefficient indiquant pour chaque sucre quel est son pouvoir réducteur comparé à celui du glucose, que par définition nous posons égal à 1. Ce coefficient indique par quel chiffre il faut multiplier le pouvoir réducteur du sucre envisagé pour le rendre égal à celui du glucose.

Dans les trois tableaux ci-après nous indiquons la valeur de ce coefficient **f**, calculé d'après les chiffres trouvés dans les tables de BERTRAND (10); pour quelques sucres que nous avons particulièrement étudiés et pour différentes quantités de réducteurs.

1° Réduction par 10 mgr. de sucre.

sucre	glucose	arabinose	galactose	lactose	maltose
cuivre	20,4	21,2	19,3	14,4	11,2
f	1	0,96	1,05	1,41	1,82

2° Réduction par 20 mgr. de sucre.

sucre	glucose	arabinose	galactose	lactose	maltose
cuivre	40,1	41,9	37,9	28,4	22,2
f	1	0,95	1,05	1,41	1,81

3° Réduction par 50 mgr. de sucre.

sucre	glucose	arabinose	galactose	lactose	maltose
cuivre	95,4	100,6	91,2	68,5	55
f	1	0,94	1,04	1,39	1,73

Nous constatons immédiatement que les coefficients **f** n'ont pas la même valeur suivant que la réduction a été faite avec 10,20, ou 50 mgr. de sucre. Ceci s'explique du fait qu'il n'y a pas proportionnalité entre la quantité de sous-oxyde de cuivre précipitée et celle de sucre employée dans la réduction. En effet, ainsi que nous l'admettons dans notre hypothèse, une partie du sucre attaque le sel de SEIGNETTE et n'intervient donc pas dans la réduction du sel de cuivre. Il résulte de cette observation que pour connaître avec précision le pouvoir réducteur spécifique de différents sucres, nous sommes obligés de tracer leurs courbes d'oxydo-réduction; leur interprétation nour fournira le chiffre cherché, car ainsi que nous l'avons démontré elles indiquent la proportionnalité entre les quantités d'oxydants et de réducteur mises en jeu. Il suffira donc que nous fassions nos mesures avec une quantité constante d'oxydant: c'est-à-dire une même liqueur de FEHLING, et une quantité constante de réducteur par exemple des solutions à 0,5% de divers sucres.

Avant de procéder à ces déterminations, nous avons pensé qu'il pourrait être utile de rappeler les propriétés générales des divers sucres que nous avons étudiés, ces propriétés pouvant avoir certains rapports avec leur pouvoir réducteur.

3. Rappel de quelques propriétés essentielles des sucres étudiés.

On pourrait penser, en effet, que des sucres ayant même masse moléculaire et mêmes fonctions réductrices, présenteront un même pouvoir réducteur spécifique, celui-ci étant mesuré dans une réaction complète. Or, l'expérience prouve qu'il n'en est rien: nous sommes donc obligés d'admettre que les réactions,

quoique complètes, ne conduisent pas à des produits d'oxydation identiques pour chaque sucre, et mettent en jeu par conséquent, des quantités d'ions cuivriques variables suivant les sucres envisagés, mais caractéristiques pour chacun d'eux. Ceci est d'ailleurs conforme aux vues de M. WURMSER sur la dégradation des sucres, chacune des molécules se dégradant par palier, avec des potentiels rédox successifs particuliers.

Les monosaccharides appelés maintenant «glucoses», de formule générale $C_nH_n(OH)_n$ présentent certaines propriétés communes aux aldéydes et aux cétones; mais ils ne les présentent pas toutes, ainsi qu'ils devraient le faire si ces fonctions étaient libres. D'où l'adoption des formules oxydiques où l'hydroxyle OH présente notamment des propriétés réductrices. Ces propriétés se manifestent entre autres, sur la liqueur de FEHLING, qui précipite du sous-oxyde de cuivre Cu_2O. Parmi les glucoses nous étudierons un pentose: l'**arabinose,** plusieurs hexoses: le **dextrose,** le **lévulose** et le **galactose.** Les polysaccarides, appelés maintenant «glucosides» résultent de la condensation d'un certain nombre de glucoses avec élémination d'eau. Dans ce groupe, nous étudierons au point de vue de leur pouvoir réducteur 2 diholosides: le **maltose** et le **lactose.**

1° **L'arabinose** existe sous forme d'anhydrides condensés dans les gommes naturelles, telles que la gomme sénégal, la gomme arabique, la gomme nostras. Il existe sous forme dextrogyre et lévogyre, le naturel étant destrogyre; dans laquelle le pouvoir réducteur est dû aux fonction OH.

Ce sucre donne une osazone caractérisée par de longs filaments très fins recourbés et enchevêtrés (11).

Les alcalis concentrés à chaud le transforment en un mélange de produits renfermant entre autres, de l'acide lactique, formique, acétique et du méthyl-glyoxal.

2° **Le dextrose** ou glucose est le plus répandu des hexoses. Il renferme une fonction alcool primaire, trois fonctions alcools secondaires, dont une en position trans; une fonction oxyde d'amylène dont l'oxhydrile présente des propriétés réductrices. Le pont oxydique peut être situé en 1-4: c'est la forme instable furanose (dérivée du noyau hétérocyclique du furane) ou

en 1-5: correspondant à la forme stable ou pyranose (dérivée du pyrane).

Il donne une osazone caractérisée par de longues aiguilles groupées en pinceaux ou branches de genêts. Certains oxydants (12) agissant sur le glucose laissent la chaîne intacte. Ils forment de l'acide d-gluconique (monoacide) et de l'acide d-saccharique (di-acide), d'autres oxydants brisent la chaîne en donnant CO^2, de l'acide formique, de l'acide acétique. Les bases (KOH, NaOH) donnent des complexes bruns. KOH . N à la température ordinaire donne à la longue 50 à 60% d'acide d — l lactique mélangé d'hydroxyacide. La décomposition par NaOH . **SN** donne de l'acide d — l lactique, de l'acide d — l hydroxy-2,4-butyrique, 2 acides métasaccharіques et un peu d'acide insosaccharique.

Dans d'autres conditions expérimentales on obtient: de l'aldéhyde et de l'acide formique; de l'acétal, du glyoxal et du méthyl-glyoxal.

3° **Le lévulose** ou fructose, très voisin du glucose possède dans sa constitution une fonction oxyde de butylène.

La fonction réductrice du lévulose est cétonique: en effet l'oxydation conduit à la rupture de la molécule avec formation d'acide trioxybutyrique et d'acide glycolique; la fonction réductrice située au point de scission est donc cétonique. Celle du glucose par contre est aldéhydique. Ces deux sucres réduisent la liqueur de FEHLING. Mais seul le lévulose réduit la liqueur d'OST (14). Cette liqueur est obtenue de la façon suivante: dans 700 cc. d'eau distillée on fait dissoudre 250 gr. de CO^3K^2, puis 100 gr. de CO^3KH. On fait d'autre part une solution de 25,3 gr. de SO^4Cu, SOH^2 dans 150 cc. d'eau distillée, et on verse cette solution dans la première. On complète le volume total à 1000 cc.

Cette liqueur permet donc le dosage volumétrique du lévulose en présence de glucose.

La dégradation profonde du fructose conduit aux produits suivants: acide lactique, formique, acétique etc.

4° **Le galactose** s'obtient par hydrolyse du lactose. Il possède, ainsi que le glucose, une fonction réductrice aldéhydique dans sa formule.

Son osazone présente un aspect lamellaire. Souvent groupés autour d'un centre, ces lamelles sont parfois lancéolées. La dégradation par les alcalis concentrés à froid, donne de l'acide lactique, des acides d-1 lactique etc.

5° **Le maltose** résulte de la condensation de deux molécules de glucose, sous forme instable, avec élimination d'eau.

Il réduit la liqueur de FEHLING, mais non celle de BARFŒD (solution d'acétate de cuivre au 1/15, légèrement acétique). La maltosazone présente des lamelles groupées en rosaces. Les alcalis à chaud décomposent le maltose en acide lactique et méthylglyoxal.

6° **Le lactose** réduit directement la liqueur de FEHLING, contrairement à son isomère, le saccharose. Sa formule de constitution doit donc mettre en évidence cette fonction réductrice. Le lactose résulte de la condensation d'une molécule de glucose et d'une de galactose: la liaison se fait par l'intermédiaire de l'oxygène et non du carbone.

La lactosazone est formée de «rognons radiés entourés d'un chevelu flexueux» (15).

La dégradation du lactose donne de l'acide lactique, acétique, formique et du méthylglyoxal.

Tous ces sucres sont réducteurs vis-à-vis de la liqueur de FEHLING. Ils mènent, dans la réaction d'oxydation complète par cet agent, à des produits de décomposition variables, ainsi que nous l'avons vu pour chacun d'eux. Tous produisent un dépôt de sous-oxyde de cuivre plus ou moins abondant, suivant leur pouvoir réducteur: c'est cette grandeur précisément que nous allons pouvoir déterminer dans nos mesures.

Ainsi que nous l'indiquions plus haut, nos mesures ont été faites avec des solutions renfermant 0,5% de sucre réducteur. Nous reproduisons sur la figure 9 les courbes d'oxydo-réduction correspondant à chacun des sucres étudiés: les tangentes au palier de ces courbes déterminent pour chaque sucre un segment, dont nous portons la valeur dans le tableau suivant:

sucre	glucose	lévulose	arabinose	galactose	lactose	maltose
s	9,2	9,18	9,6	12	14	16,56
k	4,6	4,59	4,8	6	7	8,28
f	1	1	1,04	1,30	1,50	1,80

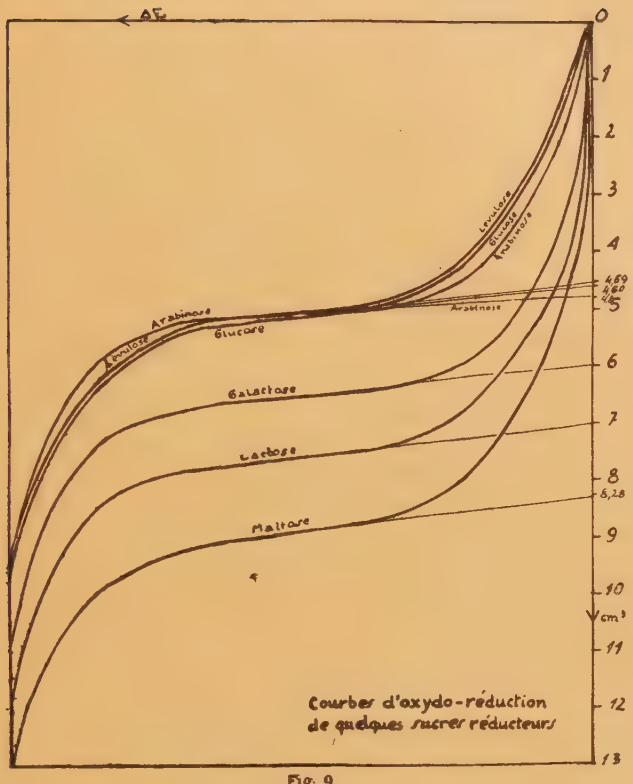


Fig. 9

En portant les valeurs de s dans la formule $c = k/s$, nous déterminons pour chaque sucre la constante de pouvoir réducteur spécifique **k**; enfin en comparant le pouvoir réducteur spécifique de chaque sucre à celui du glucose, nous avons calculé les facteurs par lesquels il faudrait multiplier le pouvoir réducteur d'un sucre pour le rendre égal à celui du glucose.

L'analyse de ce tableau ne nous permet pas de conclusion sur la relation existant entre la structure de la molécule de sucre et son pouvoir réducteur. Son intérêt est avant tout pratique, la connaissance du facteur **k** nous permettant le dosage immédiat de l'un de ces sucres par l'établissement et l'interprétation de sa courbe d'oxydo-réduction.

4. **Comportement de ces sucres dans un mélange.**

Il était intéressant de voir comment se comportait un mélange de sucre dans le phénomène d'oxydo-réduction. Le

problème est le suivant: sachant qu'un sucre donné «**a**» réduit une quantité de liqueur de FEHLING proportionnelle à une valeur **s** déterminée sur la courbe d'oxydo-réduction, et qu'un autre sucre «b» dans les mêmes conditions, réduit une quantité de liqueur de FEHLING proportionnelle à une valeur s.f (f étant donné dans le tableau précédent) la question se pose alors: quelle sera la valeur du segment **s**, si nous réduisons toujours dans les mêmes conditions, un même volume de liqueur de FEHLING, par un mélange en proportions connues des sucres **a** et **b**?

Nous avons posé le problème pratiquement en opérant de la façon suivante: les sucres choisis sont le glucose et le maltose. Les segments que déterminent la réduction de 10 cc. de liqueur de FEHLING par des solutions à 0,5% de ces sucres sont égaux respectivement à 9,2 cm. et 16,56 cm. Si nous réduisons maintenant 10 cc. de liqueur de FEHLING par un mélange à parties égales de la solution de glucose et de celle de maltose précédente, nous obtenons une courbe analogue à celle obtenue jusque-là et déterminant un segment de valeur 12,88 cm.

Nous répétons l'opération avec un mélange de solution à 0,5% de galactose et de lactose, renfermant un quart de solution de galactose et trois quarts de solution de lactose. Dans les conditions normales, le galactose donne pour **s** une valeur 12 cm. et le lactose 14 cm. Le mélange dans les proportions précédentes donne un segment de 13,5 cm.

Enfin nous avons fait un troisième essai avec des solutions à 0,5% d'arabinose et de lactose, en mélangeant 2/5 de la solution d'arabinose à 3/5 de celle de lactose. L'arabinose seul donne un segment égal à 9,6 cm. Le mélange agissant sur 10 cc. de liqueur de FEHLING donne une courbe caractérisée par un segment de 12,2 cm.

Supposons que chaque sucre intervient pour sa part dans la réduction, d'après la formule $s = k/c$: le segment total **s** sera donc égal à la somme des segments constituants. Dans ces conditions dans le premier exemple:

$$s \text{ (mélange)} = s \text{ (maltose)} + s \text{ (glucose)}.$$

or s-glucose

$$\frac{4,6}{0\,5} \cdot \frac{1}{2} = 4,6$$

et s-maltose

$$= \frac{8.28}{0,5} \cdot \frac{1}{2} = 8.28$$

d'où s-mélange $= 4,6 + 8,28 = 12,88.$

Dans le deuxième exemple:

$$s \text{ (mélange)} = s \text{ (galactose)} + s \text{ (lactose)}$$

$$= \frac{6}{0.5} \cdot \frac{1}{4} + \frac{7}{0,5} \cdot \frac{3}{4} = 13\,5$$

Enfin dans le troisième essai:

$$s \text{ (mélange)} = s \text{ (arabinose)} + s \text{ (lactose)}$$

$$= \frac{4,8}{0,5} \cdot \frac{2}{5} + \frac{7}{9,5} \frac{3}{5} = 12,24.$$

Nous constatons donc que l'expérience confirme entièrement les chiffres que nous laissait prévoir le calcul.

Un dosage des éléments du mélange serait possible par cette méthode, si nous connaissions par exemple la somme des fractions des constituants du mélange: en effet dans les exemples que nous avons cités plus haut, nous avons choisi des concentrations telles que la somme des fractions soit égale à 1:

$$^1/_2 + ^1/_2; \quad ^1/_4 + ^3/_4; \quad ^2/_5 \quad ^3/_5 \quad , \text{ etc.}$$

Mais la constatation essentielle qui se dégage de ces mesures est la suivante:

dans un mélange chaque sucre se comporte vis-à-vis de l'oxydant comme s'il était seul; chaque constituant intervient dans la réduction proportionnellement à sa concentration et à son pouvoir réducteur spécifique.

En résumé l'étude du système d'oxydo-réduction sucre réducteur — liqueur de FEHLING, nous a amené à formuler les conclusions suivantes: la réduction du complexe cupro-tartrique par un sucre se compose en réalité d'un ensemble de réactions enchaînées. La réduction est complète si l'on opère avec une quantité suffisante de réducteur. La fin de réaction n'est pas indiquée par la décoloration de la liqueur de FEHLING, qui à ce moment-là agit encore sur le sucre ainsi que le montre la courbe d'oxydo-réduction du système. Nous attri-

buons cette action au sel de SEIGNETE en milieu alcalin. Nous définissons donc le terme de la réaction sur la courbe au moment où la deuxième branche de l'S rejoint la verticale. Comme la détermination de ce point de contact peut laisser subsister quelqu'indétermination nous avons choisi une grandeur proportionnelle à la fin de réaction, nettement visible sur la courbe: c'est le palier qu'elle présente au moment où les ions cuivre disparaissent totalement de la solution.

L'établissement de la courbe d'oxydo-réduction d'un sucre nous permet donc d'en faire le dosage rapide et précis, la précision étant la même que celle obtenue avec la méthode de BERTRAND.

La possibilité d'établir une réaction complète nous a permis de comparer l'action des divers sucres vis-à-vis de la liqueur de FEHLING et de dégager la notion de pouvoir réducteur spécifique pour chaque sucre. Suivant la constitution interne, la structure moléculaire, il faudra une quantité plus ou moins grande d'un sucre, pour réduire complètement un même volume de liqueur de FEHLING. Nous avons pris le glucose comme type, car c'est ce sucre qui a le pouvoir réducteur le plus fort. En rapportant les autres sucres au glucose nous avons déterminé les facteurs par lesquels il faut les multiplier pour rendre leur pouvoir réducteur égal à celui du glucose.

Le calcul de ces facteurs n'était possible que s'il y avait proportionnalité entre la quantité d'oxydant et celle de réducteur. Cette proportionnalité n'existe pas entre la quantité de sous-oxyde de cuivre et celle de sucre nécessaire pour le précipiter, car le cuivre n'est pas seul à agir sur le sucre dans la réduction. Les tables de G. BERTRAND ne pouvaient donc pas servir à établir les constantes de pouvoir réducteur spécifique.

Pour compléter l'étude pratique des phénomènes d'oxydo-réduction il nous reste maintenant à envisager quelques autres systèmes rédox.

IIIe PARTIE

Autres systèmes oxydo-réducteurs

Chapitre premier

GENERALITES SUR LES OXYDANTS EMPLOYES

Nous avons vu comment l'établissement et l'interprétation de la courbe d'oxydo-réduction du système Cu··Cu· nous ont permis de préciser les conditions de réduction par les sucres. Nous avons opéré dans des conditions expérimentales bien définies en employant toujours le même accepteur d'électrons: la liqueur de FEHLING à l'ébullition. Quel que soit le sucre réducteur employé, les courbes ont la même forme et la chute de potentiel totale reste constante: elle correspond à la transformation totale des ions cuivriques en ions cuivreux; elle ne dépend donc pas de la quantité absolue initiale d'ions cuivriques. Cette chute de potentiel totale, que sur les graphiques nous désignons par le signe ΔE est donc caractéristique d'un oxydant déterminé. Nous avons cherché à étendre ces considérations en réduisant d'autres systèmes oxydants analogues à la liqueur de FEHLING, par le réducteur type employé jusqu'à présent: le glucose.

Nous avons étudié successivement l'action des ions métalliques au maximum suivant: Fe···, Ni·· et Mn··; puis celle d'un métalloïde: l'iode.

En premier lieu nous avons tenté de nous libérer de la condition de pH en essayant l'oxydation en milieu neutre: aucun des corps précédents n'est susceptible d'oxyder le glucose dans ces conditions. En milieu acide, par contre la réaction est vive, mais très irrégulière. L'oxygène de l'air semble introduire une grande perturbation. Nous avons donc été conduits à limiter nos recherches aux oxydations en milieu fortement alcalin.

Toutefois une difficulté immédiate se présente: comment ferons-nous agir des sels ferriques, nickeliques, manganiques en milieu fortement alcalin, sans les voir précipiter à l'état d'hydrates? On peut résoudre ce problème par la méthode que BARESWILL a imaginée pour la réalisation de la liqueur cupro-alcaline. Nous avons donc préparé les liqueurs suivantes:

1° Liqueur ferri-alcaline.

Nous dissolvons 3 gr. de sulfate ferrique dans 100 gr. d'eau distillée en présence de 1 cc. d'acide sulfurique. Puis nous neutralisons cette solution par quelques cc. de KOH, jusqu'à apparition d'un léger louche d'hydrate ferrique. Nous ajoutons alors du tartrate double de sodium et de potassium jusqu'à apparition d'une teinte jaune-rougeâtre; à ce moment l'addition de potasse ne précipite plus le fer, la liqueur prend une teinte jaune-verte très claire. Il est raisonnable d'admettre que le fer est entré dans un complexe avec le sel de SEIGNETTE: il est en effet masqué aux alcalis, au ferro- et au ferri-cyanure de potassium. Si nous faisons agir le glucose à l'ébullition sur ce complexe, le fer passe de l'état trivalent à l'état divalent et il précipite sous forme d'oxyde brun très tenu conférant à la liqueur une teinte brune d'autant plus foncée que la réaction a été menée plus loin.

2° Liqueur nickeli-alcaline.

Elle se prépare d'une manière analogue à la précédente en remplaçant le sulfate ferrique par le sulfate nickelique. Dans cette liqueur de teinte verte, plus foncée que celle du sulfate de nickel en solution aqueuse, le nickel est masqué aux alcalis et partiellement à la diméthylglyoxine. Réduite par le glucose à l'ébullition, elle vire au jaune clair, puis fonce d'autant plus que la quantité de réducteur est plus grande. Le nickel a précipité sous forme d'oxyde noir, conférant sa teinte à la liqueur.

3° Liqueur mangani-alcaline.

Nous la préparons encore comme précédemment, à partir du sulfate de manganèse. Elle présente une couleur rouge foncée, presque brune et le manganèse y est masqué aux alcalis. Par réduction, elle s'éclaircit et prend une teinte jaune claire.

4° Liqueur d'iode-alcaline.

Nous la préparons avec une solution iodo-iodurée décinor-

male que nous mélangeons à un demi volume d'une solution de carbonate de soude à 15%. Cette liqueur est incolore, l'iode se combinant à l'alcali. On peut admettre qu'il se forme un mélange de plusieurs composés d'après les deux réactions suivantes: (le carbonate de soude est hydrolysé, la solution renferme donc des ions OH', ceux-ci se combinent à I):

1) $2I + 2OH' = I' + IO' + OH_2$

2) $3IO' = IO_3' + 2I'$

L'oxydant sera donc en réalité formé par le mélange: $IO' + IO_3'$. Si on réduit cette liqueur à l'ébullition par le glucose, elle jaunit légèrement, mais ce jaunissement n'est pas dû à la mise en liberté d'iode: il ne disparaît pas par addition d'hyposulfite. Nous l'attribuons plutôt à la caramélisation du sucre. Nous avons suivi la réduction de ces différents oxydants en enregistrant les variations de leurs potentiels d'oxydo-réduction. Nous constatons en premier lieu, que pour un oxydant déterminé la chute totale de potentiel Δ E est constante, quelle que soit la nature du réducteur. La chute de potentiel la plus forte est donnée par le fer: elle est égale à 490 mv; celle du cuivre est égale à 350 mv; du nickel 260 et du manganèse 300 mv. Celle de l'iode est analogue à celle du cuivre. Les courbes ont encore la même forme en S à condition que la concentration en glucose soit adaptée à celle de l'oxydant, sinon nous observons des courbes trop rapides ou trop lentes identiques à celles que nous avons indiquées au début de la deuxième partie de cette étude.

Pour les solutions d'ions métalliques, la concentration optima est voisine de 0,5% en glucose. Mais si nous voulons obtenir une courbe régulière avec la liqueur d'iode, nous devons la réduire par une solution de glucose dont la concentration est voisine de 2‰. C'est la sensibilité de cet oxydant qui nous a conduit à étudier en particulier les oxydations par l'iode en milieu alcalin.

Chapitre II

OXYDATIONS PAR L'IODE EN MILIEU ALCALIN

a) Iode et carbonate de soude.

Nos premières mesures ont eu pour but d'établir des courbes de référence en comparant les résultats obtenus avec la liqueur d'iode à ceux que donnait la liqueur de FEHLING agissant sur le même sucre.

Nous utilisons le même dispositif expérimental: dans un ballon nous introduisons 15 cc. de la solution oxydante (renfermant 10 cc. I N/10 + 5 cc. solution CO_3Na_2 à 15%) + 25 cc. d'eau distillée. Nous portons le tout à l'ébullition et nous y faisons écouler la solution de glucose.

Agissant sur 15 cc. de réactif oxydant, nous avons fait écouler successivement des solutions renfermant: 3‰; 2,5; 2; 1,5; 1,25; 0,75 et 0,5‰ de glucose. Chacune de ces réactions est traduite par une courbe: nous les avons reproduites dans la figure 10. Ces courbes ont la même allure générale que celles obtenues avec la liqueur de FEHLING. Nous les interprétons donc comme ces dernières, et menant les tangentes aux paliers, nous déterminons sur l'axe des abcisses des segments, dont la valeur est portée dans le tableau suivant:

titre t	3 °/₀₀	2,5° /₀₀	2 °/₀₀	1,5 °/₀₀	1.75 °/₀₀	1 °/₀₀	0,75 °/₀₀	0,50 °/₀₀
segment s	cm 1,25	cm 1,5	cm 1,9	cm 2,5	3 cm	cm 3,75	5 cm	cm 7,5
produit t . s	3,75	3,75	3,80	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75

Si nous appelons t le titre de la solution de glucose, s la longueur du segment déterminé par la courbe, nous constatons que le produit t. s est constant et égal à 3,75, pour la vitesse d'écoulement envisagée. Ici encore, nous pouvons écrire la formule: $ts = K$.

Nous avons fait ensuite l'expérience inverse: en opérant avec une solution à 1‰ de glucose, nous avons essayé l'oxyda-

tion avec des solutions d'iode renfermant successivement: 20 cc. I N/10 + 10 cc. CO_3Na_2 à 15% et 30 cc. I N/10 + 15 cc. CO_3Na_2 à 15‰. Or nous avons constaté que les courbes obtenues dans les trois cas, sont pratiquement les mêmes: en augmentant les

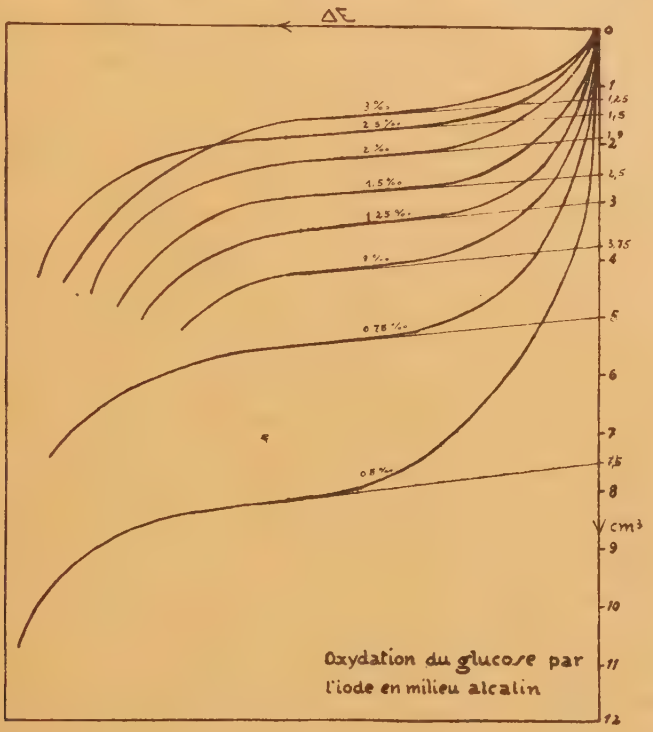


Fig. 10

quantités respectives des constituants du mélange, nous n'augmentons pas proportionnellement la quantité de la substance responsable de l'oxydation. Si nous voulons donc utiliser la courbe d'oxydo-réduction en vue d'un dosage, nous sommes tenus d'opérer dans des conditions expérimentales strictement déterminées. Pour faire nos mesures, nous avons donc choisi la quantité d'oxydant citée plus haut, soit: 10 cc. de solution d'iode N/10 + 5 cc. de solution de CO_3Na_2 à 15%, plus 25 cc. d'eau. Dans ces conditions, connaissant la constante **k**, établie une fois pour toutes, il suffit de mesurer **s** sur le graphique, pour déterminer dans la formule suivante le titre inconnu d'une solution de glucose: $t = k/s$.

b) Iode et potasse.

Ce point établi, nous avons cherché à étendre cette méthode, au dosage de substances réductrices que l'on ne peut atteindre par d'autres moyens. Tel est le cas pour l'ensemble des corps formant une partie de «l'indosé urinaire».

Cet indosé renferme une notable partie de substances réductrices, ainsi que l'on sait et que nous le prouvent les essais que nous citons plus loin. Mais à côté de ces substances, il en existe d'autres, bien définies et dont le pouvoir réducteur est connu: ce sont notamment l'urée et l'acide urique.

On pourrait penser au premier abord, que l'urée aura sur l'iode en milieu alcalin, la même action que sur le brome; or il n'en est rien. L'urée n'agit pas même à grande concentration sur notre liqueur d'iode alcaline. Nous l'avons modifiée en remplaçant les 5 cc. de solution de CO_3Na_2 à 15% par un volume égal de KOH à 33%: cette liqueur n'a pas plus d'action que la précédente sur l'urée. Cette substance n'est donc pas susceptible d'introduire une cause d'erreur dans les mesures que nous voulons faire sur l'indosé urinaire. Il n'en est pas de même pour l'acide urique. Même à très faible concentration: $0{,}5^{0}/_{00}$, il agit sur l'une ou l'autre liqueur d'iode. Son oxydation se traduit par une courbe en tous points analogue à celle représentant la réduction de l'iode par le glucose. Nous devrons donc l'éliminer de l'urine — de même que l'ensemble des bases puriques — si nous voulons enregistrer uniquement la réduction due aux corps contenus dans l'indosable. Nous disposons à cet effet, de la méthode due à HAYCRAFT-DENIGES (16). L'acide urique et les bases puriques sont susceptibles d'être entièrement précipités à l'état d'urates doubles de magnésium et d'argent, par le réactif suivant: $ClNH_4$: 150 gr.; Cl_2Mg : 100 gr.; NH_3 : 700 cc.; OH_2 ad 1000 gr. On filtre et on ajoute à cette solution un volume égal de solution de nitrate d'argent décinormale. En ajoutant 25 cc. de ce mélange à 100 cc. d'urine, on précipite toutes les bases puriques: sur cette réaction est basée un procédé de dosage des bases puriques totales.

Nous faisons donc agir une urine ainsi débarrassée des substances réductrices connues sur la liqueur d'iode, en présence de CO_3Na_2 à 15%. Nous observons une chute presque immédiate du potentiel. Nous recommençons l'expérience avec la même solution d'iode mais en présence de KOH à 33%: la réaction se traduit par une courbe ayant la même forme que

toutes celles que nous avons obtenues jusqu'à présent et présentant un palier qui, prolongé vers l'axe des abcisses détermine sur celui-ci un segment **s** = 1,25 cm. Nous faisons un deuxième essai avec un même volume d'oxydant, mais en diluant l'urine précédente au demi. La courbe obtenue dans cet essai présente un palier, dont le prolongement détermine sur l'axe des abcisses, un segment **s** = 2,5 cm. Si nous appelons donc encore **t**, le titre de l'urine déféquée en corps réducteurs indosés, et **s**, le segment déterminé par la courbe, nous voyons que le produit **t**, **s** = K d'où $t = k/s$. De même que précédemment, pour le glucose, il nous suffit de connaître **k** (déterminé une fois pour toutes) et de mesurer **s** sur le graphique, pour connaître le titre **t** de corps réducteurs contenus dans l'urine étudiée.

Pour la même raison, nous sommes aussi tenus d'opérer dans des conditions expérimentales strictes: nos mesures ont été faites avec un mélange oxydant renfermant 10 cc. I N/10 plus 5 cc. KOH 33% plus 25 cc. OH_2. La réduction a été effectuée avec une urine normale déféquée suivant la technique indiquée plus haut. Dans une expérience préliminaire, nous nous sommes assurés que le réactif HAYCRAFT-DENIGES n'a aucune action sur la liqueur d'iode.

Ayant établi la courbe d'oxydo-réduction du système iode en milieu alcalin-urine déféquée, il nous est possible de déterminer la quantité de substances réductrices existant dans l'indosé urinaire, sans que nous connaissions la nature des composés responsables de la réduction. Nous pouvons choisir comme unité, le segment **s**, déterminé par une urine normale, k étant obtenu dans une mesure faite avec une solution de glucose à 1‰. Nous pouvons encore comparer le pouvoir réducteur de l'indosé urinaire à celui d'une solution de glucose à 1‰ et l'exprimer en glucose: en effet, le pouvoir réducteur de ce sucre, est pratiquement égal à celui de l'acide urique, vis-à-vis de l'iode.

C'est en procédant de cette façon, que nous avons fait l'essai suivant pour vérifier le dosage par la méthode électrométrique.

Nous titrons, dans deux mesures par différence, les bases puriques contenues dans une urine normale, en établissant les courbes d'oxydo-réduction; nous comparons le résultat à celui obtenu dans le dosage par la méthode de DENIGES.

Une mesure préliminaire faite avec une solution de glucose à 1‰ donne une courbe déterminant un segment $s = 1{,}5$ cm. Nous tirons de là la valeur de k.

$$k = s.t = 1{,}5 \,.\, I = 1{,}5$$

Nos résultats seront exprimés en glucose. La première mesure est faite avec l'urine entière, étendue de 1/5 d'eau. s prend une valeur égale à 1 cm. Le titre est donc: $t = k/s = 1{,}5 / I = 1{,}5‰$; mais en tenant compte de la dilution $t = 1{,}5 + 1{,}5/5 = \mathbf{1{,}8‰}$.

La deuxième mesure est effectuée avec la même urine où nous avons précipité toutes les bases puriques en ajoutant à 100 cc. d'urine, 25 cc. de réactif de DENIGES. s prend une valeur égale à 1,25. D'où le titre, en tenant compte de la dilution

$$t = 1{,}5/1{,}25 + 1{,}5/1{,}25.5 = \mathbf{1{,}44‰}.$$

la différence entre les deux dosages représente la quantité de bases puriques; elle est égale à $\mathbf{1{,}88 — 1{,}44 = 0{,}36‰}$.

Enfin nous dosons les bases puriques, dans la même urine, par la méthode de DENIGES. 100 cc. de l'urine précédente, sont traités par 25 cc. de la solution argento-magnésienne. Les bases puriques s'y combinent pour former des urates doubles d'Ag et Mg parfaitement définis. On filtre l'urine ainsi traitée. On dose l'excès d'argent non-combiné par une méthode en retour: au filtrat précédent on ajoute 10 cc. de solution décinormale de KCN. On titre l'excès de KCN par une solution de NO_3Ag, N/10, en présence de I K, jusqu'à apparition d'un louche persistant. Il nous a fallu 1,7 cc. de NO_3Ag N/10, ce qui correspond — en tenant compte de la dilution à:

$$\frac{1{,}7 \times 16{,}8}{80} = 1{,}7 \times 0{,}21$$

$= \mathbf{0{,}357‰}$ de bases puriques.

Les deux résultats sont donc concordants et nous permettent de conclure: sans déterminer la nature des composés réducteurs de l'indosé urinaire, nous pouvons les doser en les oxydant par l'iode en milieu fortement alcalin et en établissant la courbe d'oxydo-réduction du système, celle-ci permettant de connaître la fin de réaction. Il est nécessaire toutefois d'opérer dans les conditions expérimentales bien définies pour obtenir des résultats comparables entre eux.

N. B. — 100 cc. d'urine + 25 cc. de réactif déféquant soit au total 125 cc.: donc dilution de 1/5e.

IVe PARTIE

Considérations théoriques

Chapitre premier

ANALYSE DE LA COURBE D'OXYDO-REDUCTION DU SYSTEME GLUCOSE-FEHLING

Dans le chapitre III, de la première partie, nous avons considéré la courbe rédox du tartrate complexe $[T_2Cu]/K_2Na_2$ comme une courbe en S normale et raisonné sur un phénomène continu.

Il est bon que nous revenions sur certains points importants afin de bien faire ressortir analogies et divergences et déduire de nouvelles considérations.

Tout d'abord, la réduction de la liqueur de FEHLING par un réducteur quelconque est dans les conditions normales d'emploi un phénomène irréversible. On sait bien que la liqueur décolorée par juste la quantité nécessaire de réducteur, reprend une teinte bleue par l'oxygène de l'air. Le domaine des conditions de reversibilité serait donc à préciser. Nous considérons ici l'ensemble du phénomène, qui est irréversible.

Nous avons démontré (chapitre I, deuxième partie), que le point d'inflexion de la courbe rédox en S, correspond à la précipitation totale du cuivre, et nous l'avons vérifié chimiquement par diverses expériences. A la précipitation du cuivre en oxydule Cu_2O, correspond donc la première branche de l'S. La seconde branche est, comme on l'a vu page 38. produite par une réduction portant sur le sel de SEIGNETTE lui-même en solution alcaline, ou sur ses produits de décomposition.

Il nous paraît utile de mettre l'accent sur ce fait que la réduction du tartrate complexe $[T_2Cu]/K_2Na_2$ est un phéno-

mène continu, mais comportant deux phases nettement distinctes, l'une où intervient la réduction $Cu^{++} \rightarrow Cu^{+}$ (mais où nous ne saurions dire que le radical tartrique n'intervient pas) l'autre dans laquelle le radical tartrique intervient seul.

A notre connaissance, ces faits n'avaient jamais été observés sous cet angle: une fois la réduction terminée, les chimistes se désintéressent de la liqueur de FEHLING; en fait, ils mettent en jeu, moins de la moitié de la réaction.

Il n'est pas douteux que la première partie de la réaction soit un phénomène de réduction. Des doutes pourraient s'élever sur ce point, en ce qui concerne la seconde partie, si l'on songe que l'oxydation du glucose et de l'acide tartrique produisent des composés acides — qui saturent la soude, mise initialement en excès dans la concentration très voisine de 1,5 N. ROSENTHALER et d'autres (18) en ont fait une méthode de dosage des sucres par voie indirecte, en mesurant l'alcalinité restante de la liqueur de FEHLING, sans se préoccuper des ions Cu^{++} Cu^{+}. On sait d'autre part, que les réactions rédox exigent, pour pouvoir être correctement interprétées, d'être réalisées à pH constant. Il était donc nécessaire de contrôler la constance du pH ou tout au moins, la permanence d'un pH élevé, jusqu'à la fin de la réaction. Il était patent que l'alcalinité de la liqueur à la fin de la courbe rédox, était encore très grande. Cependant, nous avons voulu par une mesure particulière, contrôler le pH. L'électrode d'hydrogène est d'une application impossible tout au moins dans la liqueur de FEHLING initiale. Nous avons donc évalué le pH au moyen de l'électrode à antimoine (montage de deux électrodes en opposition VLES-GEX) (21). On sait bien qu'aux pH élevés, les indications de cette électrode sont inexactes; mais nous avons bien moins besoin ici d'une mesure exacte du pH, que de contrôler sa constance, ce que l'électrode à antimoine pouvait parfaitement nous donner. Nous avons trouvé les valeurs suivantes:

au début $E_1 = 680$ mv; au point d'inflexion $E_1 = 690$ mv; à la fin $E_2 = 685$ mv, ce qui nous donne par la droite d'étalonnage extrapollée, les valeurs pH = 14,4 à 14,5. Donc, si l'alcalinité totale varie au cours de la réduction, l'alcalinité actuelle ou pH, reste constante.

La variation du potentiel dans la seconde branche de la courbe, soit 175 mv ne peut donc être attribuée à un effet pH: c'est donc la suite de la courbe rédox des ions Cu··, Cu·.

Nous allons voir maintenant quelle est la répartition du Cu dans les ions du complexe tartrique. Il est logique d'admettre que l'ion Cu·· est tout d'abord précipité à l'état d'hydrate cuivrique $Cu(OH)_2$ quand on mélange la solution de SO_4Cu (liqueur A) à la solution sodique de sel de SEIGNETTE (liqueur B); puis, rapidement, le trouble blanc-bleuâtre disparaît, pour donner la liqueur limpide bleue de FEHLING. Nous avons donné page 36, notre opinion sur la nature du complexe.

On peut admettre que la réduction porte directement sur les ions Cu·· libres dans la liqueur d'après la réaction:

$$2\,(e) + 2\,Cu^{\cdot\cdot} + OH_2 \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Cu_2O} + {}_2H^{\cdot}$$

Les ions H· ainsi mis en liberté viennent saturer une partie des ions OH' de la liqueur fortement alcaline. Les deux électrons mis en jeu viennent de l'oxydation, d'ailleurs compliquée, du glucose.

Dans cette réaction, nous ne faisons pas de part à l'acide tartrique, ce qui est sans doute faux; provisoirement nous admettons que le complexe tartrique n'intervient que comme support des ions, Cu··, mais que la destruction du complexe s'accompagne également de la destruction de l'acide tartrique.

Chapitre II

SYSTEME REDOX A DEUX ETAGES

Quant l'élimination du cuivre est terminée, le potentiel de l'électrode de platine poli a varié de 175 mv. Correlativement, nous avons trouvé que 10 cc. de liqueur de FEHLING exigent 11,5 cc. de glucose à 0,5%. Nous allons essayer de nous rendre compte de l'équivalence Cu-glucose au point de vue de la concentration moléculaire.

La solution A de sulfate de cuivre contient 40 gr. par litre, c'est-à-dire, 0,16 M en $SO_4Cu\ 5\ OH_2$; la concentration en atomes grammes de Cu est également 0,16 atomes.

La solution B contient 150 gr. de NaOH par litre, c'est donc une solution 3,75 N, qui par dilution à parties égales avec la solution A, donne finalement une solution 1,87 N (bien en accord avec les mesures de pH, précitées) elle contient en outre 150 gr. de sel de SEIGNETTE à $4OH_2$ c'est-à-dire, à la concentration 0,53 M.

Si l'on admet que **deux molécules** d'acide tartrique entrent dans le complexe avec **un atome** de Cu, on voit que 1,6 atome Cu sont liés à 3,2 de sel de SEIGNETTE. Il reste donc à l'état libre: 5,3 — 3,2 = 2,1 molécules de sel de SEIGNETTE. On peut donc dire que le sel de SEIGNETTE se répartit entre l'ion Tartrique KNa, et le complexe cuivrique Tartrique KnaCu dans le rapport de deux à trois parties environ.

La première partie de la réduction, jusqu'au point d'inflexion de la courbe en S, mettant en jeu le complexe cuivrique, produit une variation de tension rédox, de 175 mv. à la température de l'ébullition.

La deuxième partie de la réduction jusqu'à la fin de la courbe en S, où n'intervient plus que le sel de SEIGNETTE en liqueur alcaline, produit une variation de tension, qui est encore de 175 mv. La forme de la courbe de réduction correspondant à cette deuxième partie est l'exacte reproduction de la courbe de réduction de la liqueur B seule. Nous arrivons donc à cette conclusion, que le complexe Tartrique KNa Cu en présence d'égales quantités de tartrate double KNa et en solution NAOH, 1,8 N est réduit en deux étages de tension rédox, qui sont, en prenant comme origine des tensions le point d'inflexion: —175 mv. à 0, pour le premier étage; et 0 à +175 mv. pour le deuxième étage de réduction.

En résumé, la réaction complète de la liqueur de FEHLING nous fait assister à la réduction irréversible d'un complexe imparfait en deux étages d'oxydo-réduction.

On connaît un certain nombre de ces équilibres rédox à deux étages décrits par L. MICHAELIS (19). L'un des premiers qui ait été étudié est l'équilibre successif: α-Oxyphénazine → Pyocyanine → Rosinduline.

Les étages de tension entre les deux équilibres, peuvent être voisins ou au contraire très éloignés. Pour reprendre une comparaison avec les opérations de saturation rappelées p. 25.

disons ici que les réactions rédox en deux étages se rangeraient parallèlement aux saturations des acides bibasiques.

Résumons brièvement les principales données de l'étude analytique du phénomène (20).

Appelons **O,** l'étage primitif de la forme oxydée de concentration molaire **o**; **I** l'étage intermédiaire de concentration molaire **i; R,** l'étage final de la forme réduite de concentration molaire **r.**

On titre avec un réducteur (solution de glucose) représenté par **V.** Si **t,** est la quantité initiale molaire du complexe tartrique **T,** on a tout le long de la réaction:

$$o + i + r = t$$
$$i + 2r = V$$

Un équilibre permanent règle les concentrations relatives des trois corps qui dans la forme la plus simple applicable ici, s'écrit:

$$2\,I \rightleftarrows O + R\ .$$

La première des transformations qui nous occupent satisfait à la condition finale: 10 cc. de liqueur de FEHLING sont réduits par 11,51 cc. de solution de glucose à 0,5% c'est-à-dire 10,2 mgr. de Cu, sont réduits par 57,55 mg. de glucose, c'est-à-dire $\frac{192}{63,5} = 0,16 \cdot 10^{-3}$ atome-grammes de cuivre sont réduits par $\frac{57,55}{180} = 0,32 \cdot 10^{-3}$ molécules de glucose ou encore:

1 atome gramme de cuivre correspond à 2 molécules de glucose.

Ou bien: 2 molécules grammes d'acide tartrique en complexe cuivrique, correspondent à 2 molécules de glucose.

Dans cette opération, la réduction comporte la mise en jeu d'un électron, car nous pouvons écrire la relation finale du premier étage de réduction:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ Gi = Cu^{\cdot} + 2\ Gd$$

en appelant Gi, et Gd, le glucose initial, et le glucose dégradé. Nous ne pouvons rien dire pour le moment sur la part que prend l'acide tartrique lié, dans cette transformation.

Si le premier étage, comporte ici, un sens chimique clair et bien défini, il n'en est pas de même du second, pour lequel nous ne savons rien, sinon que les produits de dégradation, aussi bien du glucose que de l'acide tartrique sont très nombreux. Tout au plus pouvons-nous dire (et nous adopterons ce point de vue comme hypothèse de travail) que nous attribuons la mise en jeu de 1 électron au second étage de réduction, qui comporte la même allure générale et la même variation de potentiel rédox que le premier étage.

On a dans ces conditions:

$$O \longrightarrow I \longrightarrow R$$
$$1\ (e)\quad 1\ (e)$$

Or, l'équilibre de mutation $2\ I = R + O$ comporte une constante K:

$$K = \frac{i^2}{or}$$ qui caractérise le système rédox.

Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de MICHAELIS pour plus ample informé. Disons seulement que si $K = 0$ on observe la courbe normale d'un système rédox unique avec mise en jeu de deux électrons. Cette courbe est une S couchée (*).

Si $K = 4$ on est dans le cas, d'un système rédox unique à un seul électron. L'allure de la courbe reste la même. Elle change peu à peu et forme une S d'autant plus redressée que K est plus grand (analogue aux courbes de saturation des acides forts). Or, c'est précisément la courbe que l'expérience nous a donnée, et d'après les courbes types (figure 18 de l'ouvrage précité) on voit que pour le complexe tartrique, la constante K doit être grande, c'est-à-dire que les étages rédox des deux variations doivent être très différents.

*) NB: les cc. de réactif sont en abcisses, les forces électro-motrices en ordonnées.

Chapitre III

CALCUL DE K

La formule $Em - Ei = \frac{0,03}{n} \log. K$ permet de calculer le coefficient K. Em représente la force électro-motrice au milieu de la variation (c'est-à-dire au point d'inflexion) ; Ei représente la force électro-motrice au milieu de la première transformation, $O \rightarrow I$; n, le nombre de molécules-grammes par électrons mis en jeu.

Or nous avons vu que la variation comptée à partir du point d'inflexion était dans le cas qui nous occupe de 175 mv. Donc, $Em - Ei = 0,0875$ volts. L'acide tartrique dans le premier étage comme dans le deuxième, reste le pivot de la réaction. Deux molécules-grammes d'acide tartrique correspondent à 1 seul électron ; $n = 2$. Il vient donc :

$$0,0875 = \frac{0,03}{2} \log K \quad ; \quad \log. K = \frac{2\ 0,0875}{0,03} = 5,83$$

$K = 10^{5,83}$, donc voisin de 1.000.000.

C'est bien l'allure prévue pour ce genre de réaction.

Pour comprendre ce qui se passe dans la seconde transformation, nous dirons que de nombreux cas sont connus dans lesquels il n'est pas possible de faire apparaître un jeu d'électrons autour d'une réaction bien définie. On peut admettre que la constante K_2 propre au second étage rédox, du complexe tartrique a une valeur voisine de celle du premier étage puisque les courbes ont sensiblement la même forme. Cependant la concentration moléculaire **r** de la forme réduite, ne peut plus avoir de sens chimique bien défini, puisqu'il s'agit d'un ensemble de molécules plus ou moins dégradées. Nous qualifierons K_2 selon une dénomination consacrée par les auteurs, **de constante apparente** de la seconde transformation.

Chapitre IV

PREVISION DE LA REACTION

Il peut paraître superflu de chercher à prévoir une réaction dont tout le monde sait qu'elle se déplace dans le sens cuivrique → cuivreux, et glucose initial → glucose dégradé. Il nous semble cependant intéressant de dire un mot du mécanisme de cette réaction. On peut en ce qui concerne seulement le premier étage rédox, écrire:

2 glucose initial + $Cu^{\cdot\cdot} = 2$ glucose dégradé + $Cu^{\cdot}$

On peut écrire la constante K d'équilibre:

$$K_H = \frac{(Gd)^2 . (Cu^{\cdot})}{(Gi)^2 . (Cu^{\cdot\cdot})}$$

et la calculer par des considérations de tension rédox. On a en effet, pour le cuivre à 18°:

$$E = Eo = 0{,}06 \log. \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}} \quad , Eo = 0{,}10 \ (22)$$

de même pour le glucose.

Mais le calcul complet suppose certaines corrections. Tout d'abord, on opère à l'ébullition et la constante 0,06 devient à 110°: 0,076 (23). Nous n'avons pu trouver la valeur du potentiel normal Eo, du cuivre à 110°. Il n'est pas invraisemblable qu'elle ait doublé: soit 0,360 v. On trouve enfin des chiffres concernant les glucides: le potentiel limite a été mesuré à 40°, et 75° (24). En admettant qu'à 110° la limite soit atteinte instantanément et que l'extrapolation du graphique à 110°, soit encore valable, on trouve Eo = 0,9 mv. Le calcul donne donc:

$$\log. K_{H^2} = \frac{Eo_2 - Eo_1}{0{,}076} = \frac{0{,}9 - 0{,}3}{0{,}076} = 8 \quad ; K_{H^2} = 10^{-8}$$

La constante K d'équilibre est donc très petite et l'équilibre se déplace constamment dans le sens gauche à droite.

Nous pouvons enfin comparer les pressions d'hydrogène dans les deux solutions (liqueur de FEHLING et solution de glucose), le pH de la liqueur de FEHLING étant de 14,5, la tension des ions $H^{\cdot}$ est

$$14{,}5 \times 0{,}06 = 0{,}87 \text{ v.}$$

Le potentiel normal Cu^{++} Cu^{+}, de 0,180 v. à 18°, peut être estimé double à 10°, soit 0,360 v. La tension rédox vraie serait donc:

$$Eh = 0{,}87 \times 0{,}36 = 0{,}51 \text{ volt.}$$

et le rH_2: 0,51/0,03 = 17.

La pression d'hydrogène serait 10^{-17} atmosphère dans la liqueur de FEHLING. Quant à la solution de glucose on trouve dans WURMSER (25) que le rH_2 des solutions de glucides est indépendant du pH, mais varie avec la température. A 100° on pourrait estimer le rH_2 à 4. La pression d'hydrogène serait de l'ordre de 10^{-1} atmosphères dans la solution de glucose, soit 10^{13} fois plus grande que dans la liqueur de FEHLING, d'où réduction chimique de cette dernière.

CONCLUSION

L'étude systématique des phénomènes d'oxydo-réduction appliquée en particulier à la réaction d'oxydation des sucres par la liqueur de FEHLING, nous a permis de faire les constatations suivantes:

1° Il y a proportionnalité entre la quantité d'oxydant et celle de réducteur dans cette réaction à condition de la laisser aller jusqu'à son terme, qui n'est pas indiqué par la décoloration de la liqueur de FEHLING. La disparition des ions cuivriques ne correspond en effet, qu'au premier stade de la réaction. Le milieu de celle-ci est indiqué par un point d'inflexion sur la courbe d'oxydo-réduction du système. Nous obtenons la quantité de réducteur proportionnelle à celle d'oxydant, en menant la tangente au palier de la courbe. Cette tangente passe par le point d'inflexion et coupe l'axe des abcisses en un point qui indique la quantité de réducteur nécessaire pour qu'il y ait proportionnalité.

2° Connaissant cette propriété avec précision (ce qui n'est pas le cas pour la méthode directe de FEHLING et toutes celles qui en dérivent) nous avons étudié divers sucres et avons pu définir une grandeur caractéristique pour chacun d'eux **leur pouvoir réducteur spécifique.**

3° L'étude expérimentale de l'oxydation des sucres par la liqueur de FEHLING nous l'a montrée comme composée de deux phénomènes dans l'action desquels nous ne relevons aucune discontinuité ainsi que le montre la courbe d'oxydo-réduction.

4° Cette étude nous a également permis de dégager une notion nouvelle, celle de **réserve rédox,** que nous pourrons mettre en parallèle avec la notion d'acidité totale. Nous avons été conduits à mesurer cette réserve, dans des milieux complexes tels que l'urine par exemple, où nous l'exprimons en mgr. de glucose par centimètres cubes.

5° Pour envisager le phénomème d'oxydo-réduction dans son ensemble nous avons étendu ces considérations à d'autres systèmes oxydo-réducteurs, où nous avons fait agir sur un réducteur type — le glucose — divers oxydants et notamment la liqueur d'iode.

6° Les diverses observations expérimentales que nous venons d'énumérer nous ont permis d'aboutir à certaines considérations théoriques concernant l'oxydation des sucres par la liqueur de FEHLING; c'est ainsi que le calcul nous a montré qu'un atome de cuivre était suffisant pour produire l'oxydation de deux atomes de glucose. Toujours en nous basant sur nos observations, nous avons pu placer la réduction de la liqueur de FEHLING parmi les systèmes irréversibles et la caractériser comme réaction à deux étages.

Enfin nous avons pu calculer les pressions d'hydrogène dans la liqueur de FEHLING et dans les solutions de glucides.

En résumé, il nous a été possible d'introduire dans la pratique courante du laboratoire, l'étude systématique de phénomènes d'oxydo-réduction, dans un ensemble de mesures rapides et commodes. Les chercheurs disposeront là d'une méthode d'investigation qui n'est pas nouvelle en elle-même, mais dont l'application était très délicate jusque-là. Or elle est susceptible de rendre de nombreux services dans les domaines les plus variés, tant au point de vue de la théorie de certaines réactions d'oxydo-réduction, que par les applications analytiques auxquelles elle se prête.

Vu :

Strasbourg, le 29 Juin 1939

Le Président du Jury :

Ch. LAPP

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 1er Juillet 1939

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :

A. SARTORY

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 4 Juillet 1939

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université :

TERRACHER.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) R. WURMSER. — Oxydations et réductions, p. 238, tableau VI.

(2) R. WURMSER. — Oxydations et réductions, p. 263, tableau X.

(3) P. FISCHER. — Tracé continu des Courbes de saturation, Thèse Pharmacie, Strasbourg, 1938, pp. 39 et suivantes.

(4) R. WURMSER. — Oxydations et réductions, p. 293.

(5) L. MICHAELIS. — Oxydations — Réductions — Potentiale, p. 121, figure 18.

(6) G. BERTRAND. — Guide de chimie biologique, p. 61, chap. 78.

(7) GABIANO. — C. R. 184, 1927, p. 1059.

(8) GIUNTINI. — C. R. 191, 1930, p. 778; t. 193, 1931, p. 340.

(9) J.-L. DELSAL. — Journal de Chimie Physique, t. 35, oct. 1938, p. 317.

(10) G. BERTRAND. — Guide de Chimie Biologique, p. 74.

(11) G. BERTRAND. — Guide de Chimie Biologique, p. 70.

(12) V. GRIGNARD. — Traité de Ch. Org., T. VIII (I), p. 324 et suiv.

(13) LIEBIG — Annalen 1910 — 376 — 89.

(14) SALANI FINESCHI. — Annales Chimie analytique, 18, 1936, p. 78.

(15) N. WATTIEZ et F. STERNON. — Eléments de Chimie végétale, p. 297.

(16) J. GUIART et L. GRIMBERT. — Diagnostics Chimiques, Microscobiques et Parasitologiques, p. 815.

(17) J. GUIART et L. GRIMBERT. — Diagnostics Chimiques, Microscobiques et Parasitologiques, p. 819.

(18) ROSENTHALER. — Zeitschr. f. An. Chem. 43, 1904, p. 282.

(19) L. MICHAELIS. — Oxydations-Réductions Potentiale, p. 117.

(20) L. MICHAELIS. — Oxydations-Réductions Potentiale, p. 118, 119.

(21) F. VLES. — Arch. Phys. Biol. Vol. VI, n° 2, p. 92, 1927.

(22) R. WURMSER. — Oxydations et Réductions, p. 287, loc. cit Abbeg, Auerbach, Luther.

(23) L. MICHAELIS. — Loc. cit. p. 39.

(24) R. WURMSER. — Loc. cit., p. 287.

TABLE DES MATIERES

Contribution à l'étude de l'oxydo-réduction du complexe tartrique K Na Cu, — Applications.

Introduction 9

Première Partie:

COURBES D'OXYDO-REDUCTION; GENERALITES SUR LE PHENOMENE.

Ch. 1: Principes de l'oxydo-réduction 11
Ch. 2: Dispositif d'inscription automatique des courbes 19
Ch. 3: Obtention et analyse des courbes 23

Deuxième Partie:

ETUDE DU SYSTEME: LIQUEUR DE FEHLING-SUCRES REDUCTEURS.

Ch. 1: Réduction du tartrate complexe de soude, potasse, cuivre en milieu alcalin 33
Ch. 2: Système liqueur de FEHLING-Glucose 43
Ch. 3: Dosage de différents sucres:
1) Technique des dosages 49
2) Notion de pouvoir réducteur spécifique 51
3) Rappel de quelques propriétés essentielles des sucres étudiés 53
4) Comportement des sucres dans un mélange 57

Troisième Partie:

OXYDATION PAR L'IODE.

Ch. 1: Généralités sur les oxydants employés 61
Ch. 2: Oxydation par l'iode en milieu alcalin:
1) Iode et carbonate de soude 64
2) Iode et potasse 66

Quatrième Partie:

CONSIDERATIONS THEORIQUES.

Ch. 1: Analyse de la courbe d'oxydo-réduction du système glucose — liqueur de FEHLING 69
Ch. 2: Système redox à deux étages 71
Ch. 3: Calcul de K 75
Ch. 4: Prévisions de la réaction 76
CONCLUSION 79
BIBLIOGRAPHIE 81